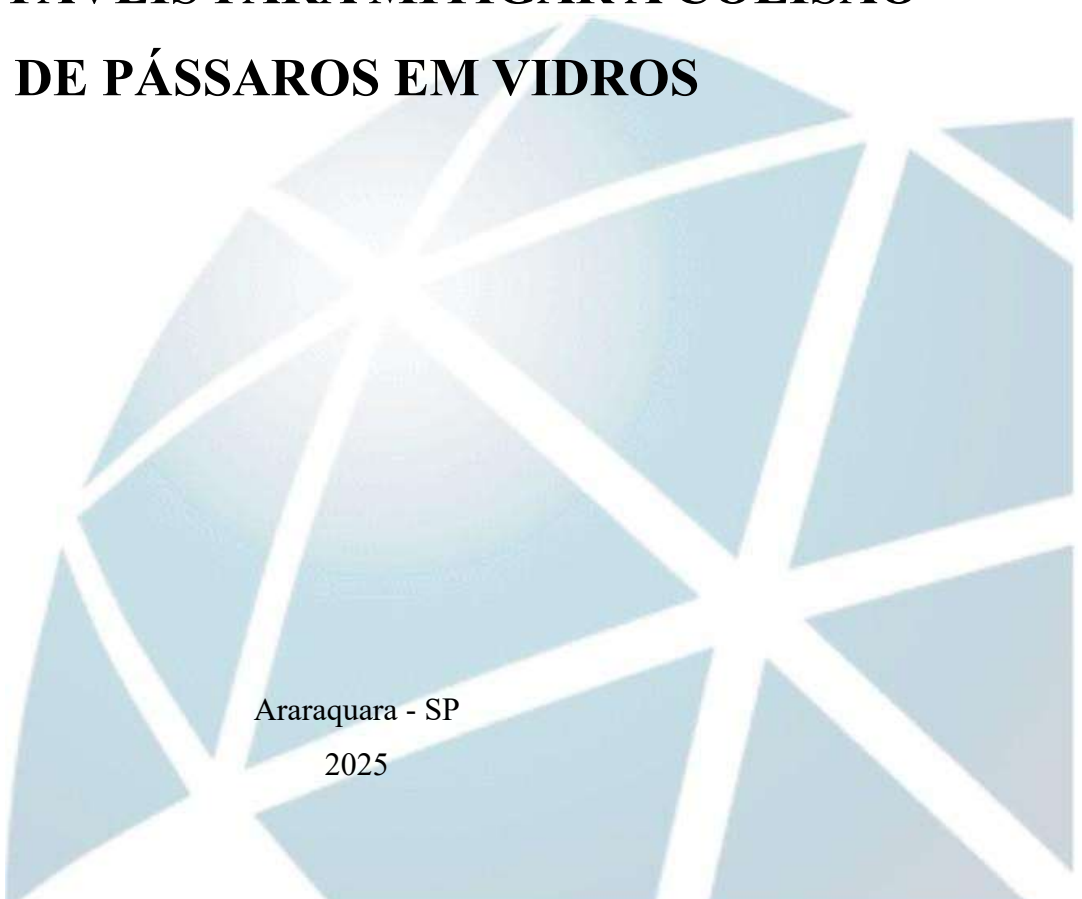

Bacharelado em Engenharia Química

VICTOR CHAD PAIVA

**DESENVOLVIMENTO DE SOLUÇÕES
SUSTENTÁVEIS PARA MITIGAR A COLISÃO
DE PÁSSAROS EM VIDROS**

Araraquara - SP

2025



VICTOR CHAD PAIVA

**Desenvolvimento de soluções sustentáveis para mitigar a colisão de pássaros
em vidros**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Química – Câmpus de
Araraquara, da Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”, para obtenção do
grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Dr. Marcelo Nalin

Araraquara – SP

2025

P149d

Paiva, Victor Chad

Desenvolvimento de soluções sustentáveis para mitigar a colisão de pássaros em vidros. / Victor Chad Paiva. -- Araraquara, 2025
47 p. : il., tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Marcelo Nalin

1. Colisões em vidros. 2. Vidros. 3. Pássaros. 4. Filmes finos. 5. Óxidos Semicondutores. I. Título.

VICTOR CHAD PAIVA

**Desenvolvimento de soluções sustentáveis para mitigar a colisão de pássaros
em vidros**

Monografia apresentada à Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara, para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Área de Concentração: Química Inorgânica

Data da defesa: 12 / 12 / 2025

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Marcelo Nalin
UNESP – Instituto de Química - Campus de Araraquara

Documento assinado digitalmente
 **MARCELO NALIN**
Data: 27/12/2025 09:54:10-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Elias Paiva Ferreira Neto
UNESP – Instituto de Química - Campus de Araraquara

Documento assinado digitalmente
 **ELIAS PAIVA FERREIRA NETO**
Data: 26/12/2025 12:51:53-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Daniel Farinha Valezi
UNESP – Instituto de Química - Campus de Araraquara

Documento assinado digitalmente
 **DANIEL FARINHA VALEZI**
Data: 23/12/2025 15:33:08-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dedico este trabalho à minha família, aos meus amigos e colegas de curso, à comunidade universitária e aos professores que tanto me ensinaram.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Pedro Paiva e Roberta Chad, expresso minhas mais sinceras estimas. Sem eles, todo o trabalho desenvolvido ao longo dos cinco anos de graduação não teria sido possível. Descrever em palavras o apoio que recebi seria um eufemismo; por isso, agradeço por sempre me oferecerem tudo o que esteve dentro, e até mesmo fora de seu alcance.

Ao meu irmão, Gustavo Chad, agradeço pela disposição e pelas horas de diversão que compartilhamos, sempre acompanhadas de um sorriso no rosto e de alegria genuína.

Ao meu orientador de Iniciação Científica e de Monografia, Prof. Dr. Marcelo Nalin, sou imensamente grato pela disponibilidade, pelo compartilhamento de seu vasto conhecimento e pelas incontáveis oportunidades de crescimento acadêmico e profissional, sempre oferecidas com generosidade e gentileza.

Ao grupo de pesquisa Fotônicos, agradeço pelas relações interpessoais proporcionadas, pelos aprendizados e pelas oportunidades que eu jamais poderia imaginar antes.

Aos meus irmãos de outra mãe, Arthur Brammerloo e Rafael Tadeu, agradeço pelas histórias e lições compartilhadas, pelo apoio nos momentos difíceis e por todo o companheirismo.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), agradeço pelo apoio financeiro concedido por meio do Processo nº 2021/14878-4.

“Mudam-se os tempos, mudam-se as vontades,
Muda-se o ser, muda-se a confiança;
Todo o mundo é composto de mudança,
Tomando sempre novas qualidades.”

(Luís de Camões, Soneto de Luís de Camões)

RESUMO

Este projeto visa o estudo de soluções sustentáveis e a obtenção de tecnologia a ser empregada na obtenção de recobrimento para vidros usados para a construção civil. Um problema gravíssimo que vem sendo negligenciado, tanto pelas indústrias vidreiras ao redor do globo como pelas empresas da construção civil, se refere à grande mortandade de aves devido às colisões com superfícies de vidros, que podem ocorrer em grandes edifícios, barracões, casas, muros etc. Este projeto tem como intuito o estudo fundamental de soluções sustentáveis, através do desenvolvimento de filmes finos que podem ser aplicados às superfícies dos vidros comerciais, utilizando técnicas como canhão de elétrons ou *RF-Sputtering* e que não acarretem problemas do ponto de vista arquitetônico, tão pouco aumento demasiado no custo de produção. Dentre os materiais elencados como candidatos podemos destacar os óxidos semicondutores com faixa de absorção na região entre 300 e 400 nm. Este pré-requisito é necessário uma vez que o máximo da sensibilidade da visão de pássaros está nesta faixa espectral e não na região do visível, como no caso dos seres humanos. Os filmes serão caracterizados principalmente do ponto de vista óptico na região do UV-Vis e quanto às suas propriedades de aderência aos substratos. O balanço entre interações ópticas e de superfície, durabilidade e performance autolimpante é o motivo de óxidos semicondutores serem estudados para uma vasta variedade de aplicações. Neste trabalho foram preparados materiais utilizando as três técnicas mencionadas, já empregadas na indústria vidreira, a fim de obter um filme fino que atenda aos requisitos tanto para diminuir o impacto de pássaros nestas superfícies, como também para sua aplicação arquitetônica. Diferentes espessuras de filme de ZnO foram comparadas em sua capacidade de absorver UV e foram analisados fenômenos de superfície como o ângulo de contato e potencial zeta em filmes de ZnO e TiO₂. Os resultados mostraram que a intensidade de UV absorvida possui um limite ao se alterar apenas a espessura do filme, ambos os materiais apresentaram caráter hidrofóbico, assim como a superfície recoberta tende a ter menor atividade elétrica. O filme de ZnO preparado neste trabalho apresenta resultados otimistas para sua aplicação em vidros arquitetônicos.

Palavras-Chave: Soluções sustentáveis; Colisões com vidros; Recobrimento para vidros; Óxidos semicondutores; Propriedades óticas (UV-Vis).

ABSTRACT

This project aims to study sustainable solutions and to obtain technology to be employed in the development of coatings for glass used in civil construction. A very serious problem that has been neglected by both the glass industries around the world and construction companies concerns the large number of bird deaths caused by collisions with glass surfaces, which can occur in large buildings, warehouses, houses, walls, and so on. This project intends to carry out a fundamental study of sustainable solutions through the development of thin films that can be applied to the surfaces of commercial glass, using techniques such as electron beam evaporation, spray pyrolysis, or RF sputtering, without causing architectural issues or significantly increasing production costs. Among the materials selected as candidates, we highlight semiconductor oxides with absorption bands in the 300–400 nm range. This prerequisite is necessary because the peak sensitivity of bird vision lies within this spectral range, rather than in the visible region, as is the case for humans. The films will be characterized mainly from an optical standpoint in the UV-Vis region and regarding their adhesion properties to the substrates. The balance between optical and surface interactions, durability, and self-cleaning performance is the reason why semiconductor oxides are being studied for a wide variety of applications. In this work, materials were prepared using the three techniques, already employed in the glass industry, in order to obtain a thin film that meets the requirements of both reducing bird impacts on these surfaces and enabling their architectural application. Different ZnO film thicknesses were compared in terms of their UV absorption capacity, and surface phenomena such as contact angle and zeta potential were analyzed in ZnO and TiO₂ films. The results showed that the amount of absorbed UV light reaches a limit when only the film thickness is varied, and that both materials exhibit hydrophobic behavior, while the coated surface tends to have lower electrical activity. The ZnO film prepared in this study presents promising results for its application in architectural glass.

Keywords: Sustainable Solutions; Glass Colisions; Glass Coatings; Semiconductors Oxides; Optical Properties (UV-Vis).

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	11
1.1	OBJETIVO GERAL.....	12
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	13
2.1	Vidros.....	13
2.2	Interação entre radiação eletromagnética e meio	13
2.3	Filmes finos	14
2.4	Técnicas de deposição	14
2.5	Interação da superfície com a água (molhabilidade).....	16
2.6	Eletrostática da superfície – Potencial Zeta.....	17
2.7	Fotocatálise e fotocatalisadores	18
2.8	Superhidrofilicidade fotoinduzida	19
2.9	Perfilometria	19
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1	Preparação para deposição via evaporação térmica	21
3.2	Preparação para deposição via RF-Sputtering.....	22
3.3	Tratamento térmico.....	22
3.4	Espectroscopia RAMAN e de fluorescência	23
3.5	Teste de performance óptica	23
3.6	Teste de performance fotocatalítica	23
3.7	Teste de hidrofobicidade.....	26
3.8	Perfilometria	26
3.9	Teste de durabilidade mecânica	26
4	RESULTADOS.....	27
4.1	Vidros disponíveis para estudo	27
4.1.1	Classificação dos vidros recebidos	27
4.1.2	Escolha dos substratos	28
4.2	Recobrimento por evaporação térmica	29
4.2.1	Resultados da deposição via evaporação térmica.....	29
4.2.2	Espectros de absorção dos substratos após recobrimento por evaporação térmica	30
4.3	Recobrimento via Pulverização Catódica (Sputtering)	31
4.3.1	Resultados da deposição via Sputtering	31
4.3.2	Espectro de absorção dos substratos recobertos por Sputtering.....	32
4.4	Comportamento dos filmes na presença de UV	34
4.5	Raspagem do filme	34
4.6	Caracterização dos filmes.....	35

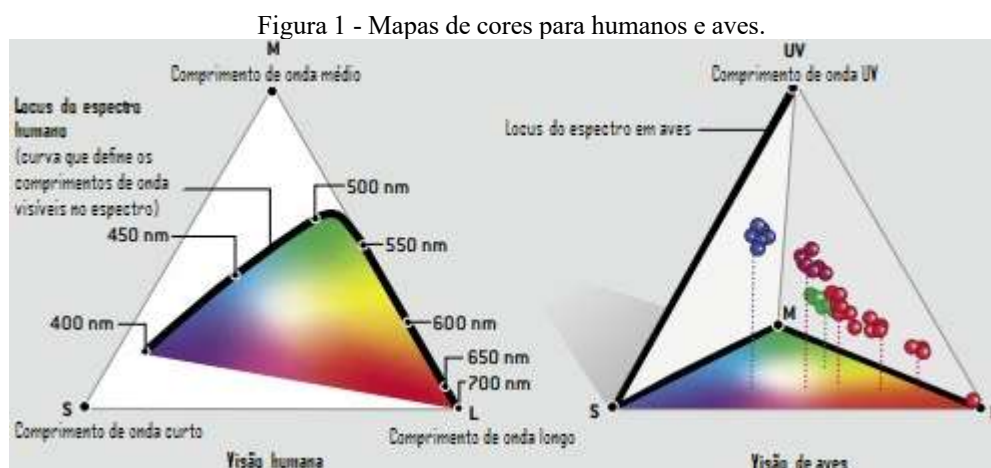
4.6.1	Espectroscopia RAMAN do filme de ZnO.....	35
4.6.2	Ângulo de contato dos filmes depositados	37
4.6.3	Potencial zeta das superfícies	39
4.6.4	Desempenho Fotocatalítico	39
4.6.5	Análise Perfilométrica	43
5	CONCLUSÃO.....	45
6	REFERÊNCIAS	46

1 INTRODUÇÃO

O aumento do uso de vidros para construções civis cresceu rapidamente nas últimas décadas, trazendo não apenas a modernização dos projetos arquitetônicos como também um aumento significativo no impacto de aves com essas superfícies [1]. Para os humanos nem sempre é fácil identificar se há ou não uma superfície vítrea à sua frente, por isso utiliza-se adesivos e afins para destacá-la no ambiente. Entretanto, aplicar um acessório opaco em uma superfície cuja principal característica é ser transparente não é uma solução desejada para os proprietários ou administradores dos imóveis.

Em janelas, parapeitos etc, não há o risco da colisão humana com a superfície, porém, para aves há. Isso ocorre devido à diferença na percepção da luz que os pássaros possuem, como enxergam com máximo de sensibilidade na região do UV próximo [2], objetos que não absorvem luz nesta região podem se tornar invisíveis para os animais.

Os diagramas abaixo representam a visão humana (esquerda) e a visão de uma espécie de pássaro (direita), todas as cores que os humanos enxergam estão abaixo da linha preta, dentro do triângulo. Entretanto, para mapear a visão dos pássaros é necessário adicionar mais uma dimensão, o ultravioleta e, dessa maneira, o mapa de cores se torna um tetraedro. Essa percepção mais complexa da visão dos pássaros se deve a receptores específicos em sua biologia que seres humanos não possuem.



Fonte: Adaptado de Timothy (2006) [2].

Para absorver nesta região do espectro de luz são muito utilizados óxidos semicondutores tais como o óxido de titânio, de zinco, de estanho etc., onde estes também podem conter dopantes para intensificar suas propriedades ópticas. Produzir filmes finos destes materiais não é uma tarefa difícil com o uso de técnicas como Sputtering – já comumente

utilizado na indústria, e principal técnica utilizada para a produção de vidros auto-limpantes (deposição controlada de TiO_2) – ou evaporação térmica, que aplicam diretamente o material na superfície do vidro.

1.1 OBJETIVO GERAL

O projeto tem como objetivo principal o estudo fundamental e o desenvolvimento de novas tecnologias para obtenção de filmes semicondutores para aplicação em vidros comerciais para a construção civil visando mitigar a colisão de pássaros com tais superfícies diminuindo a mortalidade.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar as propriedades ópticas dos vidros comerciais mais utilizados na construção civil;
- Estudar os óxidos semicondutores com absorções na região, principalmente, compreendida entre 300 e 380 nm;
- Estudar as técnicas de preparação dos filmes mais adequadas (evaporação térmica, Sputtering) e que se adequem às indústrias;
- Caracterizar os filmes quanto às suas propriedades estruturais, mecânicas (aderência, homogeneidade, resistência à riscos etc.) e ópticas;
- Estudo de eficiência de bloqueio em função da espessura dos filmes aplicados;
- Determinar parâmetros ótimos do RF-Sputtering para deposição de filmes finos em vidros comerciais;
- Determinar a hidrofobicidade e estabilidade do filme ao entrar em contato com água e moléculas eletricamente carregadas;
- Determinar a performance fotocatalítica dos materiais.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Vidros

Os vidros têm uma longa história, com registros que remontam a mais de 5.000 anos, e desempenham papel essencial no desenvolvimento tecnológico da sociedade. São considerados um dos principais impulsionadores da civilização moderna, graças aos avanços científicos e tecnológicos que possibilitaram em áreas como arquitetura, transporte, medicina, energia, exploração científica, comunicação e exibição de informações. Trata-se de um material extremamente versátil, dotado de propriedades técnicas únicas que permitem uma ampla variedade de aplicações a partir de diferentes composições. Atualmente, o vidro está profundamente integrado ao cotidiano, tanto em usos domésticos quanto em aplicações de alta tecnologia, como fibras ópticas, dispositivos móveis, painéis solares e sensores magneto-ópticos [3-4].

2.2 Interação entre radiação eletromagnética e meio

Quando a radiação eletromagnética incide sobre uma amostra, ela pode interagir com o material de diferentes maneiras: parte da energia pode passar através do meio (transmitância), parte pode ser absorvida pelo material (absorbância), e parte pode ser refletida de volta para o ambiente (reflectância). Esses três fenômenos são intrinsecamente relacionados à forma como a luz interage com a matéria e dependem das propriedades físico-químicas do material e do comprimento de onda da radiação incidente [5].

A transmitância (T) é definida como a razão entre a intensidade da radiação transmitida e a intensidade da radiação incidente sobre a amostra, sendo frequentemente expressa em porcentagem (%T) para facilitar a interpretação dos dados experimentais.

A reflectância (R) refere-se à razão entre a energia radiante refletida por uma superfície e a energia incidente sobre ela, podendo incluir componentes de reflectância especular e difusa dependendo da textura da amostra e do comprimento de onda utilizado. Em conjunto, para um material ideal sem dispersão, a soma dessas frações tende a obedecer à conservação de energia:

$$T + A + R \approx 1 \text{ [5]},$$

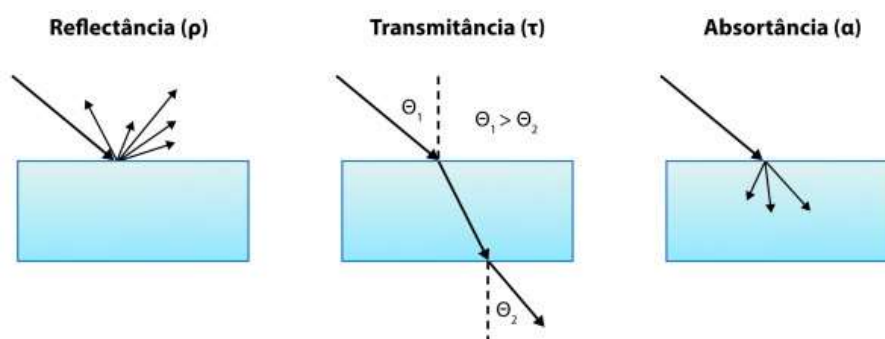
onde A é a fração de energia que é realmente absorvida pelo material.

A absorbância (A) é uma grandeza diretamente relacionada à quantidade de radiação que não é transmitida através de um meio devido à absorção pelos seus constituintes. Em espectroscopia, ela é definida matematicamente como o logaritmo negativo da transmitância:

$$A = -\log_{10}(T) = \log_{10}(I_0/I),$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente e I é a intensidade transmitida após atravessar a amostra. Essa formulação logarítmica é especialmente útil em análises quantitativas porque, sob a validade da Lei de Beer-Lambert [5], a absorbância é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente e ao caminho óptico da radiação na amostra, permitindo a determinação de concentrações em soluções ou espessuras de filmes. Por outro lado, enquanto a transmitância descreve a fração da luz que efetivamente passa pelo material, a reflectância está associada à luz que nunca penetra profundamente na amostra, mas muda de direção na interface. A representação desses fenômenos está disposta na Figura 2.

Figura 2 – Representação dos tipos de interação da radiação eletromagnética com um meio.



Fonte: ALVES R., (2022) [6].

2.3 Filmes finos

O desenvolvimento e a aplicação de filmes finos sobre superfícies vítreas têm ampliado significativamente o potencial funcional desse material. Filmes finos são camadas depositadas com espessura que varia de poucos nanômetros a alguns micrômetros, capazes de modificar ou aprimorar propriedades ópticas, mecânicas, elétricas e químicas do substrato. Eles viabilizam soluções avançadas, como recobrimentos antirreflexo, barreiras térmicas, superfícies autolimpantes, eletrodos transparentes e dispositivos fotônicos. No contexto da construção civil e de tecnologias sustentáveis, filmes finos permitem o desenvolvimento de vidros inteligentes, painéis solares mais eficientes e recobrimentos destinados à redução de impactos ambientais [3-4].

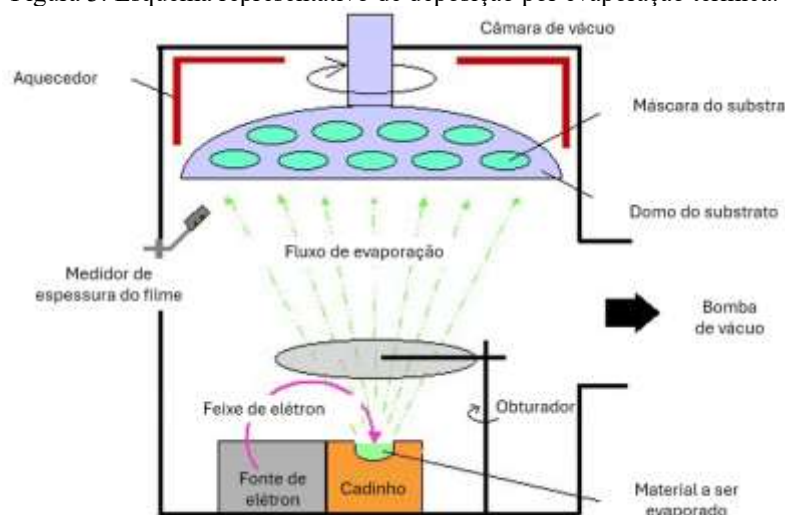
2.4 Técnicas de deposição

Filmes finos são produzidos por técnicas que permitem depositar camadas extremamente finas de materiais sobre superfícies. Essas técnicas podem envolver a vaporização física do material, a deposição a partir de soluções líquidas ou ainda métodos de

impressão avançados [7], sempre buscando controlar espessura, uniformidade e composição química. A escolha do método depende das propriedades desejadas, como condutividade, transparência, resistência mecânica ou função óptica, além das limitações de temperatura e custo do processo.

A técnica de evaporação térmica consiste em uma câmara de alto vácuo ($\sim 1.10^{-6}$ mbar) onde estão presentes os substratos e o material a ser evaporado. O aquecimento do material a ser depositado ocorre através de um feixe de elétrons que incide diretamente na superfície dele, o material, então, em forma de vapor, viaja pela câmara de vácuo e se deposita na superfície do substrato formando um filme fino na superfície, Figura 3.

Figura 3: Esquema representativo de deposição por evaporação térmica.

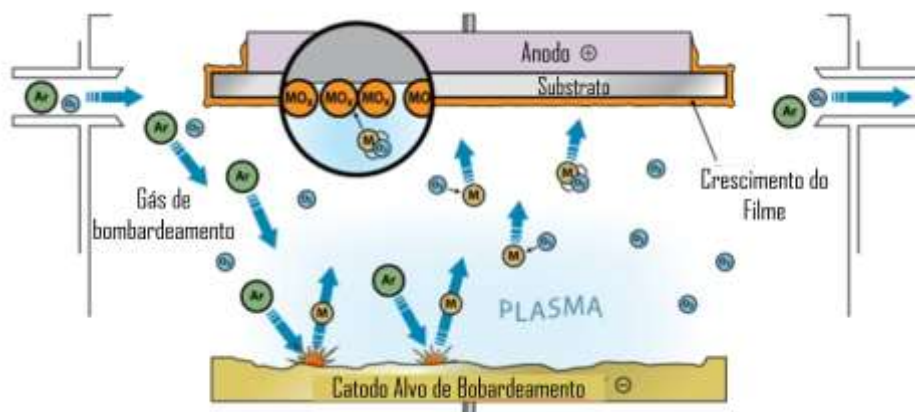


Fonte: Adaptada de Jeol Science (2022) [6].

A técnica de Sputtering, ou pulverização catódica, consiste na ejeção de átomos ou íons de um alvo sólido (material a ser depositado) devido ao impacto de partículas carregadas, sendo possível que elas sejam íons ou elétrons. Essas partículas geralmente são de gases inertes ionizados, usualmente o Argônio, geradas por uma grande diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos imersos no gás [8].

A vantagem dessa técnica se dá, principalmente, na qualidade do filme, que é mais homogêneo do que os filmes produzidos na Evaporação Térmica. Isso é possível devido ao fino controle da pressão na câmara e da ddp entre os eletrodos, além, também, da possibilidade de adicionar gases dentro da câmara se desejável. O esquema de uma deposição via Sputtering está disposto na Figura 4.

Figura 4 – Esquema representativo de uma deposição por RF-Sputtering.



Fonte: Adaptada de Kelly, P. J., Arnell, R. D (2000) [8].

2.5 Interação da superfície com a água (molhabilidade)

A molhabilidade de uma superfície está relacionada à capacidade de um líquido espalhar-se uniformemente sobre essa superfície ou formar gotas [11]. O ângulo de contato em vidros é uma medida fundamental para avaliar a molhabilidade do material. Esse ângulo é formado entre a interface de um líquido e a superfície do vidro na região de contato. Quando um líquido entra em contato com uma superfície sólida, ele pode se espalhar sobre a superfície ou formar uma gota, dependendo das interações entre as moléculas do líquido e as moléculas da superfície do vidro. A Figura 5 resume os tipos de regime que podem ser observados.

Figura 5 – Ângulos de contato da água com a superfície que representam a escala de molhabilidade.

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de contato	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Fonte: Adaptada de Oliveira M. R. S. (2011) [10].

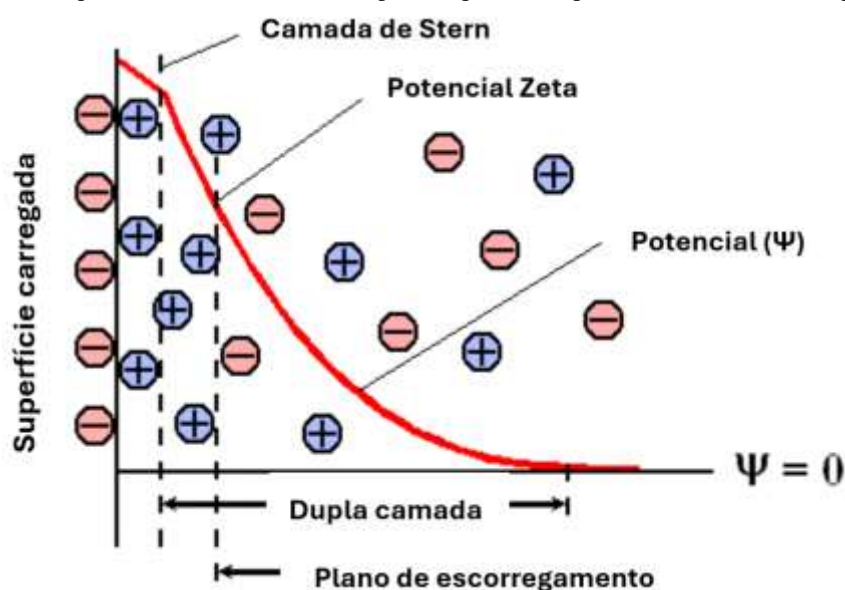
Em aplicações externas, como vidros de carros e fachadas de edifícios, revestimentos hidrofóbicos, com destaque para o dióxido de titânio, com altos ângulos de contato são comumente utilizados para evitar que moléculas de água fiquem aderidas à superfície, o que consequentemente, pode também levar a adesão de outras moléculas, normalmente orgânicas, ou poeira.

2.6 Eletrostática da superfície – Potencial Zeta

O potencial zeta é uma forma de qualificar o comportamento eletrostático exibido por uma superfície ao ser imersa em uma solução, dependendo da carga na superfície do material e da carga dos íons que interagem com ela. Esse parâmetro é obtido baseando-se no deslocamento de carga na dupla camada elétrica, que ocorre devido à uma força externa que cisalha os íons da camada externa tangencialmente à superfície [13]. Íons temporariamente ligados à dupla camada elétrica são removidos por esta pressão e então o potencial pode ser medido.

O mecanismo de medida do potencial zeta pode ser exemplificado pela Figura 6, onde a Camada de Stern é composta pelos íons que ficam completamente aderidos à superfície, íons estes que possuem carga oposta à da superfície. O potencial zeta então é medido pela taxa de “escorregamento” que os íons da solução se movimentam próximos aos íons da Camada de Stern.

Figura 6 – Esquema das camadas iônicas que compõem a dupla camada elétrica na superfície.



Fonte: Adaptada de Malvern Instruments [12].

Uma superfície com alto valor de potencial zeta possui carga positiva, portanto tem maior tendência de atrair moléculas negativamente carregadas. Por outro lado, superfícies com potencial zeta próximo a zero possuem baixa atividade elétrica, o que pode ser relacionado com a hidrofobicidade de um material, dado que interações com a água são de cunho eletrostático.

2.7 Fotocatálise e fotocatalisadores

Atualmente, é crucial reduzir a poluição e diversos métodos são utilizados para esse propósito. Neste estudo, foi analisado o processo de oxidação catalítica com catalisadores para diminuir a quantidade de poluentes em superfície vítrea. Um dos materiais usados nesse processo é um fotocatalisador, que pode ser encontrado na forma de pó ou filme. Quando o fotocatalisador é exposto a uma luz apropriada [15], elétrons da banda de valência são excitados para a banda de condução, resultando na formação de buracos positivos na banda de valência. Na superfície do catalisador, esses elétrons e buracos podem gerar espécies radicais, como O_2^- e OH, através de reações com O_2 e H_2O adsorvidos. Esses radicais são capazes de promover a degradação de poluentes.

Os dois materiais estudados neste projeto, Óxido de Zinco (ZnO) e Dióxido de Titânio (TiO_2), são comumente utilizados como fotocatalisadores devido a inúmeros fatores. Sendo ambientalmente sustentáveis, possuírem boa estabilidade química e térmica, preço baixo e, ambos apresentarem pequena banda proibida (baixo band-gap), sendo do $TiO_2 = 3,2$ eV e do $ZnO = 3,4$ eV [16].

Com uma breve revisão literária observa-se um amplo intervalo de resultados acerca da eficiência fotocatalítica destes dois semicondutores, alguns favorecendo o TiO_2 e outros o ZnO . Por exemplo, ZnO é mais ativo que TiO_2 para a degradação de glicose sob luz UV [17], por outro lado, TiO_2 é melhor para a degradação de laranja de metila e NO_x [18]. É, portanto, é necessário um estudo sistemático para definir qual material é o melhor catalisador para a degradação de uma determinada molécula sob iluminação específica [16].

A avaliação da atividade autolimpante de superfícies fotocatalíticas frequentemente envolve a medição do ângulo de contato e a degradação fotocatalítica de corantes orgânicos. Existem métodos padronizados internacionalmente estabelecidos para medir a eficiência da autolimpeza, os quais podem ser utilizados pelos fabricantes para garantir a qualidade e a confiabilidade de seus produtos [19]. Sendo três deles:

- ISO 10678 (Degradação de azul de metileno);
- ISO 27448 (Determinação do ângulo de contato da água);
- DIN EN 1096-5 (Teste de sujeira).

Neste estudo, o catalisador foi configurado como um filme. Embora a quantidade de matéria seja menor, os filmes oferecem a vantagem de eliminar a etapa de separação necessária

quando são usados em reatores de batelada. Ao produzir filmes fotocatalíticos, outra propriedade relevante, que pode ser extremamente útil em certas aplicações, é a superhidrofilicidade induzida por luz UV.

2.8 Superhidrofilicidade fotoinduzida

A superhidrofilicidade fotoinduzida é um fenômeno no qual a superfície de determinados materiais, especialmente óxidos semicondutores como o TiO_2 , torna-se extremamente hidrofílica após exposição à luz, promovendo a formação rápida e uniforme de filmes de água. Esse comportamento está associado a modificações fotoquímicas na superfície, que incluem a geração de pares elétron–buraco e a reorganização de grupos hidroxila, resultando em uma redução drástica do ângulo de contato. Dessa forma, o material passa a apresentar propriedades de autolimpeza, espalhamento instantâneo de água e alta afinidade por umidade, sendo amplamente explorado em aplicações arquitetônicas, ópticas e ambientais [20].

2.9 Perfilometria

A análise perfilométrica da superfície dos filmes fornece parâmetros como a rugosidade da superfície, a espessura do filme, a uniformidade e defeitos da deposição. Estes são parâmetros cruciais para a qualidade de um produto, impactando diretamente seu desempenho geral. Os valores de altura da superfície, que incluem vales e picos, são determinantes para muitas características funcionais, como resistência à abrasão e adesão. Além disso, a análise da taxa de desgaste ou abrasão após testes mecânicos é necessária para avaliar a qualidade dos revestimentos superficiais.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho foi organizado seguindo a estrutura:

- 1 – Caracterização dos vidros fornecidos;
- 2 – Definição da técnica de deposição mais adequada;
- 3 – Deposição dos filmes
- 4 – Caracterização óptica dos filmes;
- 5 – Caracterização fotocatalítica e mecânica dos filmes.

O principal objeto de estudo do trabalho são as características e interações ópticas dos filmes, entretanto, antes destes, se fez necessária a caracterização dos vidros fornecidos por duas empresas vidreiras situadas no Brasil; Empresa A e Empresa B. Por motivos de sigilo industrial, foi acordado com as empresas que os nomes de ambas não seriam divulgados. Os vidros da Empresa A foram divididos em duas grandes categorias: Vidros de Controle Solar – comumente utilizados em ambientes externos – e Vidros Decorativos – aplicados em áreas internas, e, em alguns casos, também em áreas externas. Por outro lado, os vidros da Empresa B foram divididos em três categorias pequenas, onde todos possuem aplicação externa. Ambas as empresas forneceram vidros coloridos e incolores de diferentes espessuras, tendo 4, 6 e 8 mm.

A primeira análise realizada foi a Espectroscopia na região do UV-Vis, necessária para determinar quais dos vidros (coloridos e incolores) já absorvem luz na região de interesse (300~380 nm).

Posteriormente, foram depositados filmes de ZnO e TiO₂ utilizando as seguintes técnicas de deposição:

- Evaporação Térmica;
- RF-Sputtering.

É importante evidenciar que diferentes condições de deposição foram utilizadas, a fim da obtenção de filmes com características mais adequadas visando o objetivo do projeto.

As características ópticas dos filmes foram analisadas por meio de Espectroscopia UV-Vis e RAMAN. Já as propriedades elétricas e de superfície foram determinadas por experimentos de ângulo de contato com a água, potencial zeta, degradação fotocatalítica de azul de metileno e perfilometria.

3.1 Preparação para deposição via evaporação térmica

O óxido escolhido foi o de Zinco, pois este possui pico de absorção em 376 nm, região que coincide com o pico de absorção dos cones oculares das aves e não altera, teoricamente, a coloração da superfície em que é depositado.

O óxido de zinco foi pastilhado, usando um pastilhador (o mesmo utilizado para obtenção de pastilhas com KBr, comumente utilizadas para estudos de espectroscopia na região do infravermelho) onde foi aplicada uma pressão de 15 toneladas. Foram, então, preparadas duas pastilhas de óxido de zinco, com diferentes espessuras (2 e 3 mm) para serem evaporadas na evaporadora térmica.

Cada conjunto montado no evaporador foi composto por um pedaço de cada tipo de vidro, e ao todo foram montados 3 conjuntos com intuito de variar as espessuras do filme e observar as diferentes características que a espessura proporcionaria no produto final. As diferentes espessuras serão obtidas controlando-se o tempo de deposição.

A organização dos sistemas pode ser observada nas imagens abaixo, na Figura 7a há a organização de apenas um conjunto de substratos e na Figura 7b há os três conjuntos organizados no evaporador. Na Figura 8 é mostrada a pastilha de ZnO colocada no cadinho de Tântalo, antes do processo de deposição.

Figura 7 - a) Conjunto único e conjunto completo de amostras montada na evaporadora térmica antes da deposição dos filmes de ZnO.



Fonte: O autor, 2025.

Figura 8 - Pastilha de óxido de zinco no cadinho de tântalo.



Fonte: O autor, 2025.

3.2 Preparação para deposição via RF-Sputtering

Para todos os filmes crescidos de ZnO e TiO₂ os alvos foram de ZnO e TiO₂ com pureza de 99,999 % em um porta alvo de cobre. As condições de deposição e da câmara são descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Condições para deposição dos filmes finos via RF-Sputtering.

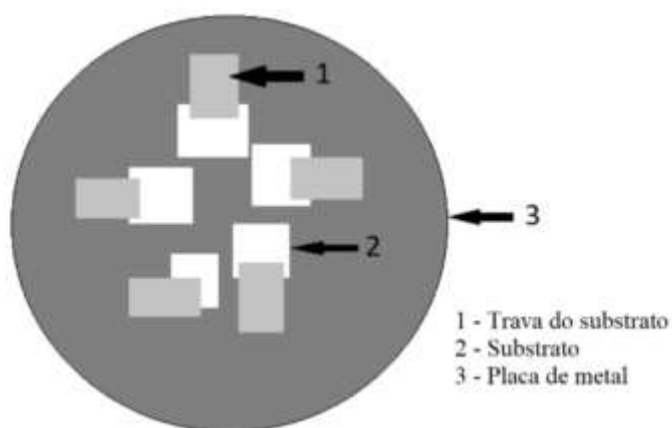
RF (W)	150
DC (W)	65
I (A)	0,193
Fluxo Ar (RF e DC) (sccm)	15
Fluxo O ₂ (sccm)	3,0
Pressão (torr)	$5 \cdot 10^{-3}$
T _{substrato} (°C)	300

Fonte: O autor, 2025.

Os tempos de deposição para obtenção das diferentes espessuras foram alterados mantendo as condições acima, sendo estes tempos de 7,5 a 40 minutos.

Os substratos, todos amorfos compostos por sílica (SiO₂), foram posicionados e presos na placa do anodo que liga ao circuito, como pode ser observado na Figura 9.

Figura 9 – Vista inferior do ânodo do sistema de Sputtering.



Fonte: O autor, 2025.

Abaixo do ânodo foi colocado o material a ser depositado (ZnO ou TiO₂), compondo o cátodo.

3.3 Tratamento térmico

Algumas deposições tornaram a superfície totalmente opaca, sendo necessária a realização de um tratamento térmico para retornar a superfície à sua transmissão óptica

desejada. As amostras foram tratadas a 500 °C, em uma mufla comum, com tempo de tratamento variado a depender da espessura do filme formado, neste caso, os tratamentos duraram de 0,5 a 2 h.

3.4 Espectroscopia RAMAN

Espectrofotometria Raman e de fluorescência foram utilizadas para determinar a estrutura depositada na superfície em seu estado cristalino. Esta técnica foi utilizada apenas nos filmes de ZnO devido à sua melhor performance em comparação com o TiO₂ em outros testes.

3.5 Estudo das propriedades ópticas dos vidros e filmes

O espectrofotômetro UV-Vis Cary 5000 foi utilizado com intervalo de comprimento de onda medido entre 200 e 800 nm, região de interesse para entendimento do impacto do filme na visão aviária e humana. Foram testados os substratos sem recobrimento e com recobrimento de todos os filmes.

3.6 Teste de performance fotocatalítica

A montagem do teste de fotocatalise foi realizada como ilustrado na Figura 10. A câmara possui isolamento de luz do ambiente externo, ventilação constante e irradiação de luz a partir de lâmpada de arco de xenônio, com filtro para simular luz solar. Foi analisada a performance de degradação de solução de azul de metileno (AM) em seis substratos, sendo quatro deles recobertos com ZnO, um com TiO₂ e o último sem recobrimento.

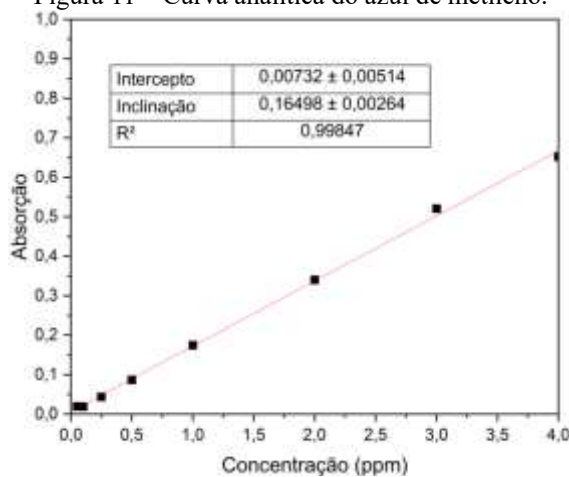
Figura 10 – Disposição dos vidros submersos em solução de azul de metileno no experimento de degradação fotocatalítica.



Fonte: O autor, 2025.

A solução foi preparada a partir de 5 mg de AM e 1 L de água, obtendo então uma concentração de 5 ppm de AM. A partir desta solução, foram preparadas diluições de 0,05, 0,1, 0,25, 0,5, 1, 2, 3 e 4 ppm, a fim de realizar a curva analítica da solução. Utilizando um espectrofotômetro UV-Vis e os valores de absorbância no comprimento de onda de 665 nm (pico de absorção do AM) [19]. A curva analítica obtida com o modelo linear e a equação já ajustados está disposta na Figura 11.

Figura 11 – Curva analítica do azul de metileno.



Fonte: O autor, 2025.

Após a montagem da curva analítica, foi então iniciado o experimento. Foram colocados substratos em apenas quatro das cinco placas de Petri, esta última, tinha apenas a solução e foi utilizada de controle, para observar o comportamento da solução de AM sob incidência da luz solar durante o experimento. As placas foram preenchidas com 60 mL de solução 5 ppm de AM, volume necessário para submergir os vidros com 8 mm de espessura (posicionados horizontalmente) mais o agitador magnético. Já os béqueres, foram posicionados dois substratos com recobrimento de ZnO na posição vertical, a fim de observar se a posição alteraria o desempenho da fotocatalise.

Nas placas à esquerda da Figura 11 os substratos estão posicionados como (a partir da perspectiva da foto):

- 1ª Placa – Substrato sem recobrimento (Branco);
- 2ª Placa – Substrato recoberto com TiO_2 (TiO_2);
- 3ª Placa – Substrato recoberto com ZnO 410 nm (800);
- 4ª Placa – Substrato recoberto com ZnO 650 nm (798).

Na placa à direita não há nenhum substrato (Branco S/V), sendo ela a de controle da solução, e nos béqueres o substrato posicionado é o mesmo da placa de Petri adjacente a ele, ou seja, o primeiro béquer à direita possui o mesmo substrato da 3ª placa (800 V) e o segundo béquer o mesmo da 4ª placa (798 V). Todos os recipientes foram posicionados de forma que o peixinho tivesse um funcionamento adequado, isto é, agitar a solução sem causar derramamento de líquido.

O início do experimento foi realizado com a lâmpada de xenônio desligada, para garantir que o equilíbrio de adsorção e dessorção de AM na superfície fosse atingido, para isto, esperou-se um tempo de 30 min após a submersão do substrato. Só depois deste tempo que a lâmpada foi ligada.

A primeira alíquota foi coletada assim que a lâmpada foi ligada, sendo essa considerada como concentração inicial de AM. Após isso, foram coletadas alíquotas com intervalos de 10 min até a primeira meia hora de experimento, a partir deste ponto as alíquotas seguintes foram coletadas com intervalos de 30 min até uma duração total de 4 h de experimento.

Com as alíquotas coletadas, todas foram analisadas em espectrofotômetro UV-Vis em todo o espectro disponível (190 a 1100 nm), entretanto, como a curva analítica foi obtida utilizando a absorção em 665 nm, foi utilizado este mesmo comprimento de onda para as alíquotas.

3.7 Teste de hidrofobicidade

A interação com a água das superfícies foi caracterizada com o uso do Tensiômetro DATAPHYSICS Modelo OCA 15. A superfície foi lavada com álcool isopropílico, secada, lavada novamente com água destilada e seca novamente. Com isso, o substrato foi colocado perpendicularmente à direção da gota com volume de 10 μL .

Após 10 s do contato da gota com a superfície, a técnica do ângulo Theta foi utilizado para determinar a hidrofobicidade da superfície.

3.8 Perfilometria

As características superficiais dos filmes depositados foram determinadas e analisadas por perfilometria utilizando o equipamento Taylor&Robinson, modelo Talysurf Series 2, onde foram obtidos parâmetros como a rugosidade e a homogeneidade da superfície.

Para a obtenção destes parâmetros foi realizado uma medição em 1D, em triplicata e em diferentes localizações do filme, a fim de obter um valor médio para eles. Também foi realizado um escaneamento 3D nos filmes de TiO_2 e ZnO (de diferentes espessuras), para analisar a capacidade da técnica de produzir filmes homogêneos. Uma deposição homogênea é desejada para que a superfície não apresente efeito de iridescência e interaja com a luz de maneira adequada em todo plano.

3.9 Teste de durabilidade mecânica

A adesão e durabilidade do filme foram medidas através de raspagem com lixas d'água de diferentes gramaturas (1600, 800 e 400), até que houvesse a remoção do material.

4 RESULTADOS

4.1 Vidros disponíveis para estudo

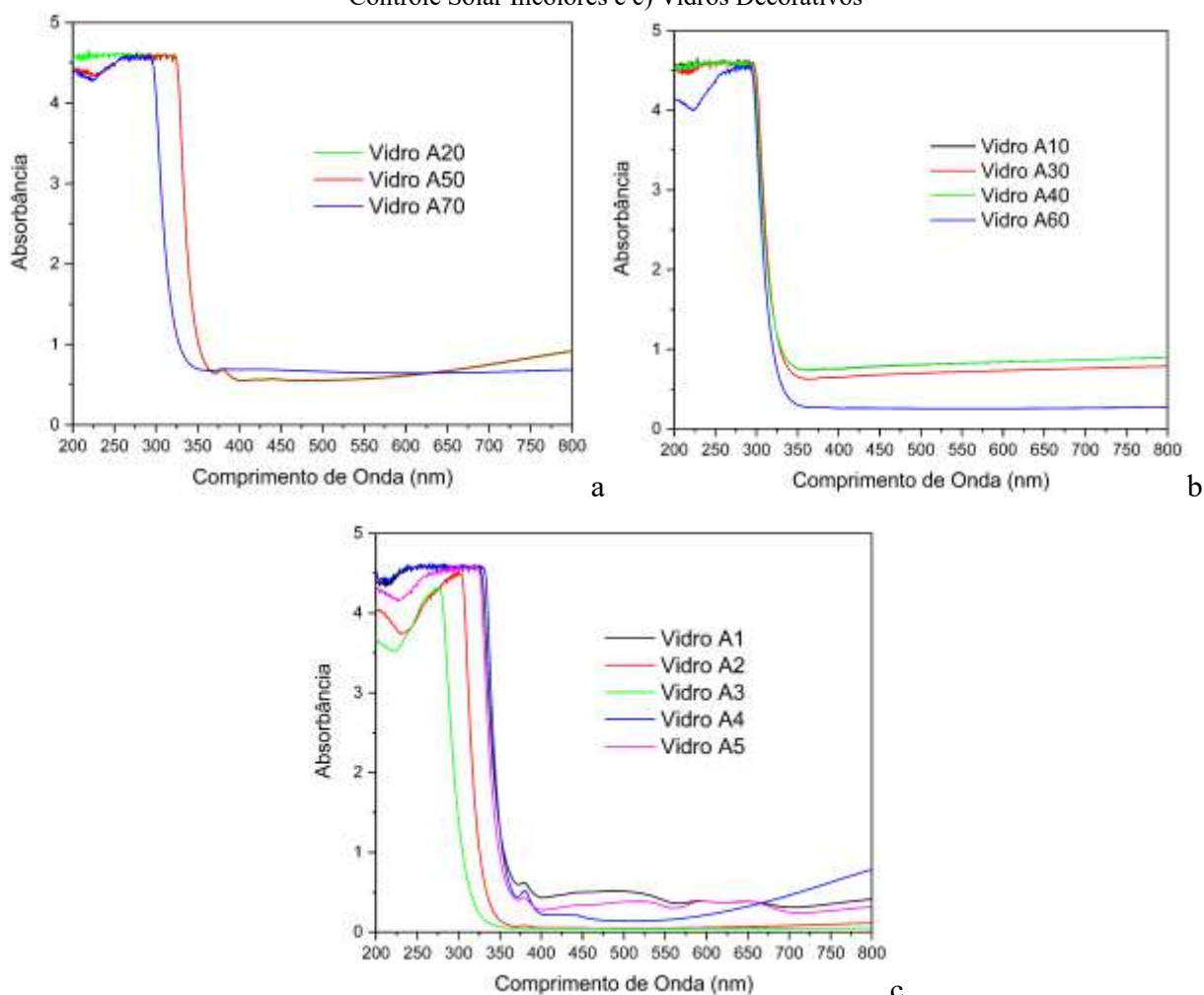
Foram disponibilizados 26 vidros de aplicação comercial para estudo. Sendo 12 da Empresa A, e 14 da Empresa B. A fim de reduzir a população experimental, os vidros foram separados em categorias de aplicação externa e interna, e, posteriormente foi analisado o espectro de absorção de cada um.

4.1.1 Classificação dos vidros recebidos

A primeira análise realizada foi a Espectroscopia na região do UV-Vis dos vidros recebidos, necessária para determinar quais dos vidros (coloridos e incolores) já absorvem na região de interesse.

As Figuras 12a, 12b e 12c abaixo, correspondem aos vidros da Empresa A.

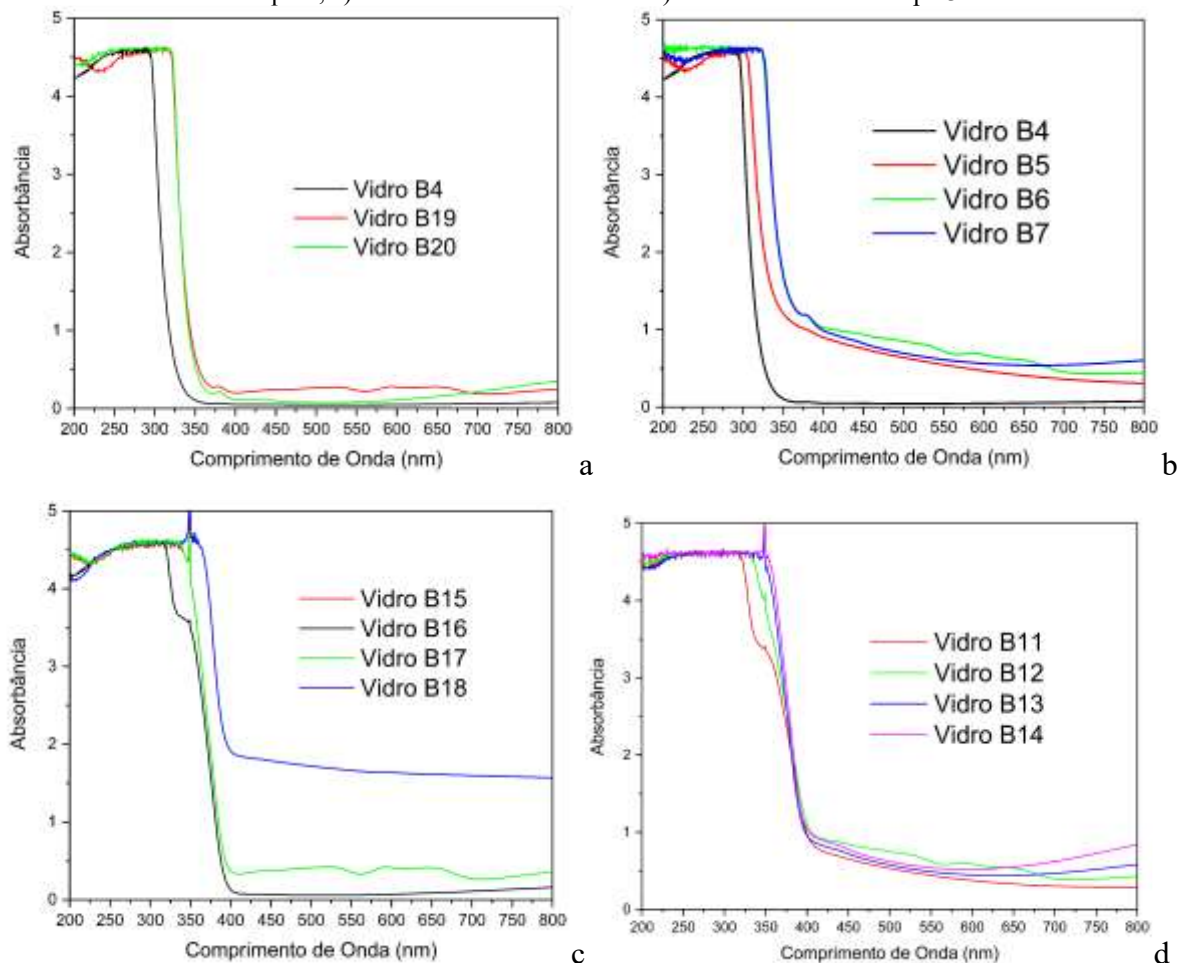
Figura 12 - Espectros UV-Vis dos vidros da Empresa A, a) Vidros de Controle Solar Coloridos, b) Vidros de Controle Solar Incolores e c) Vidros Decorativos



Fonte: O autor, 2025.

Nas Figuras 13a-13d, são mostrados os espectros dos vidros da Empresa B.

Figura 13 – Espectros UV-Vis dos vidros da Empresa B, a) Vidros Decorativos Tipo 1, b) Vidros Decorativos Tipo 2, c) Vidros de Controle Solar e d) Vidros Decorativos Tipo 3.



Fonte: O autor, 2025.

4.1.2 Escolha dos substratos

Após ter todos os espectros em mãos, foram selecionados quatro vidros: B4, B16, A3 e A20. Onde os vidros B4 e A3 possuem baixa absorção na região de 325 nm, o B16 absorve toda a luz abaixo de 400 nm e o A20 tem uma banda na região de 370 nm e absorve toda luz abaixo de 350 nm. Esses vidros foram escolhidos para analisar como o óxido escolhido (ZnO) se comportaria em relação à faixa absorvida e se a aplicação dele alteraria a coloração do vidro. Com os quatro vidros separados foram cortados 4 pedaços de dimensões 2,5 x 2,5 cm de cada um deles, com o auxílio de uma serra especial para vidros, para aplicar o filme de óxido (Figura 14).

Figura 14 - Fotografia dos vidros selecionados para a deposição dos filmes.



Fonte: O autor, 2025.

4.2 Recobrimento por evaporação térmica

Iniciou-se o trabalho com o recobrimento das superfícies utilizando a técnica de evaporação térmica. Foram recobertos 3 conjuntos de vidros. Cada conjunto recoberto com uma espessura diferente de filme de ZnO.

4.2.1 Resultados da deposição via evaporação térmica

Após a evaporação da pastilha de ZnO, embora possamos observar a deposição de um filme na superfície dos vidros, o resultado não foi, necessariamente, o esperado em um primeiro momento. Como podemos observar nas Figuras 15a-c a deposição produziu filmes pretos. A coloração indesejada, provavelmente vem da formação de centros de cor no filme e a cor variou de amarronzada para preto escuro dependendo da espessura do filme.

Figura 15 – Filmes de ZnO depositados via evaporação térmica, a) Menor espessura, b) Espessura média e c) Maior espessura.



Fonte: O autor, 2025.

Para contornar este problema, foi realizado um tratamento térmico nos três conjuntos, a 450 °C. O filme mais fino foi completamente clareado após um período de 120 h. No conjunto

de espessura média o tempo de tratamento térmico foi de 216 h, enquanto no de maior espessura não foi possível completar o clareamento, porém obteve-se filmes mais claros.

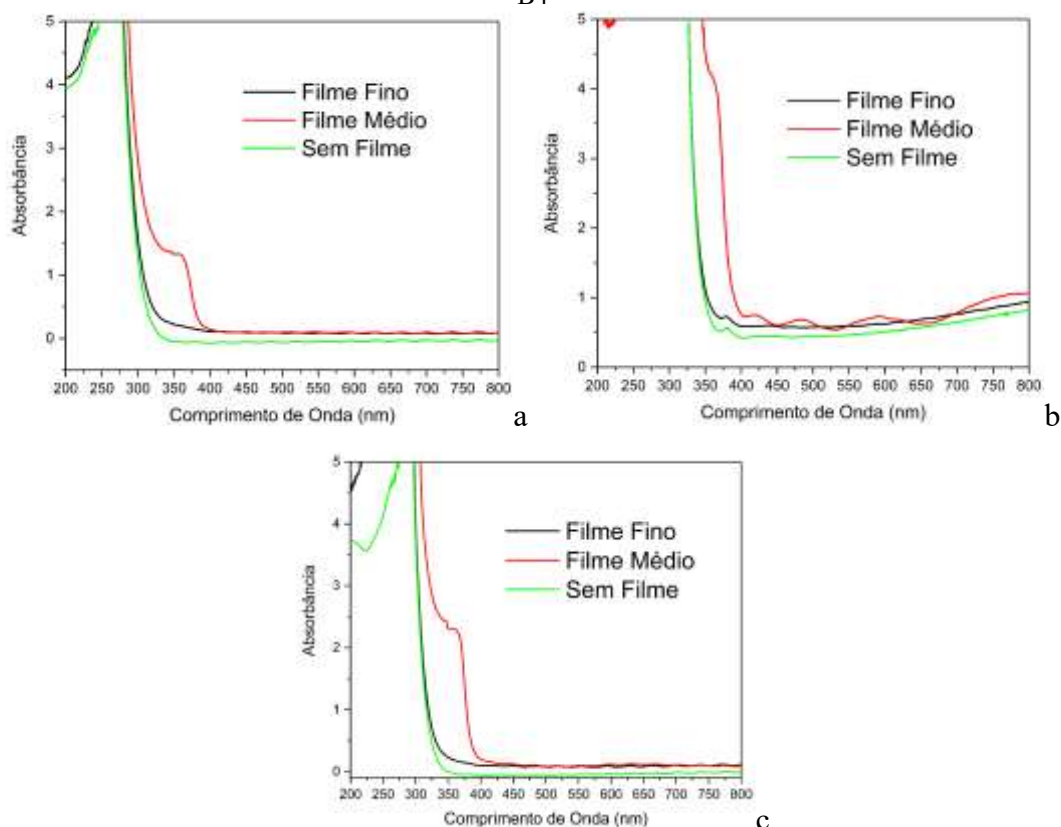
Não foi possível realizar os espectros dos substratos B16 recobertos com o filme devido ao fato de que o vidro é composto por um sanduíche de dois vidros menores unidos por uma resina e, após o tratamento térmico, a resina evaporou separando os dois vidros. É possível observar a formação de bolhas na Figura 15a, bolhas estas que se situavam entre os dois vidros.

4.2.2 Espectros de absorção dos substratos após recobrimento por evaporação térmica

Após o tratamento térmico foi realizada a espectroscopia na região do UV-Vis dos substratos e concluiu-se que a capacidade de absorção do filme no ultravioleta está diretamente relacionada com a espessura dele. Os filmes mais finos não apresentaram aumento significativo de absorção na região de interesse, entre 350 e 400 nm, por outro lado, os filmes médios apresentaram pouca alteração na absorção da região visível e um aumento considerável na região ultravioleta.

Os espectros de absorção dos diferentes vidros, antes do recobrimento e recobertos com filmes de baixa e média espessura, podem ser observados nas Figuras 16a - c.

Figura 16 – Espectros UV-Vis dos vidros antes e depois do recobrimento, a) Vidro A3, b) Vidro A20 e c) Vidro B4



Fonte: O autor, 2025.

O filme mais fino apresentou aumento na absorção como um todo, porém com pouca significância, já o filme com espessura mediana mostrou uma absorção considerável na região de 380 nm, que se mostra de acordo com a literatura onde o pico de absorção do óxido de zinco está na região de 376 nm [21].

4.3 Recobrimento via Pulverização Catódica (Sputtering)

Foi realizada a deposição de filmes de ZnO e TiO₂ através da técnica de Sputtering. Entretanto, foram recobertos apenas os vidros A3, A20 e B4. Devido ao fato de o vidro B16 ser uma junção de duas partes menores coladas por uma resina, o que impede o tratamento térmico e uma deposição uniforme na superfície.

4.3.1 Resultados da deposição via Sputtering

Após a pulverização das pastilhas de ZnO e deposição do filme, houve, novamente, a formação de uma película preta na superfície dos vidros como pode-se observar na Figura 17.

Figura 17 – Filmes de ZnO opacos.



Fonte: O autor, 2025.

A primeira deposição foi realizada sem controle de oxigênio na atmosfera presente dentro da câmara de pulverização, por isso a coloração escura dos filmes. Acontece que, quando evaporado com escassez de oxigênio, o zinco produz uma coloração marrom-escura ou preta, dependendo da espessura.

As outras deposições foram realizadas com controle de oxigênio, portanto, não houve formação de filme escuro. Ambas as deposições ficaram com aparência satisfatória e regularidade em sua espessura, adicionando pouco ou nada à coloração do vidro. Nas Figuras 18a-c, podemos observar os vidros antes e depois da deposição dos filmes de zinco e titânio, à esquerda os filmes são feitos de ZnO e à direita de TiO₂, e, no meio, o vidro sem recobrimento.

Figura 18 – Vidros recobertos com filmes de ZnO e TiO₂, a) Vidro A20, b) Vidro B4, Vidro A3.



Fonte: O autor, 2025.

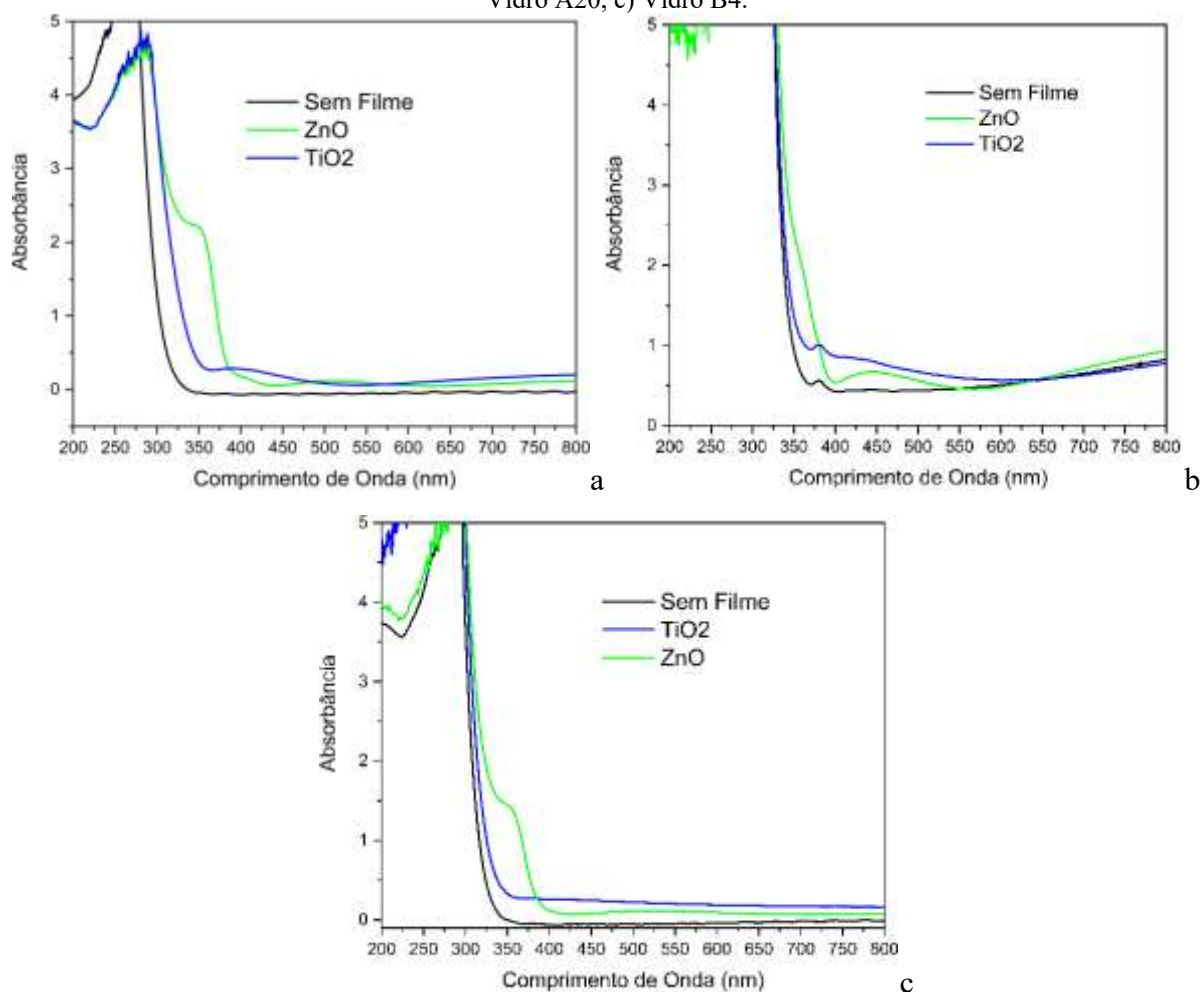
Observando os vidros recobertos com óxido de zinco, percebe-se uma coloração levemente rosa. Essa coloração muda de intensidade dependendo do ângulo que é observada. Olhando-a perpendicularmente, a coloração se torna quase imperceptível, enquanto acentua-se conforme o ângulo aumenta.

4.3.2 Espectro de absorção dos substratos recobertos por Sputtering

Os espectros apresentados pelos filmes tiveram características muito semelhantes aos espectros analisados anteriormente — isto é, os obtidos dos filmes feitos no evaporador térmico. No caso da deposição por Sputtering, foi feita a deposição de filme em apenas uma espessura, portanto, não foi possível observar a relação entre espessura e absortividade.

Os espectros dos vidros antes e depois do recobrimento podem ser observados nas Figuras 19a-c.

Figura 19 – Espectros UV-Vis dos vidros antes e depois do recobrimento com ZnO e TiO₂, a) Vidro A3, b) Vidro A20, c) Vidro B4.



Fonte: O autor, 2025.

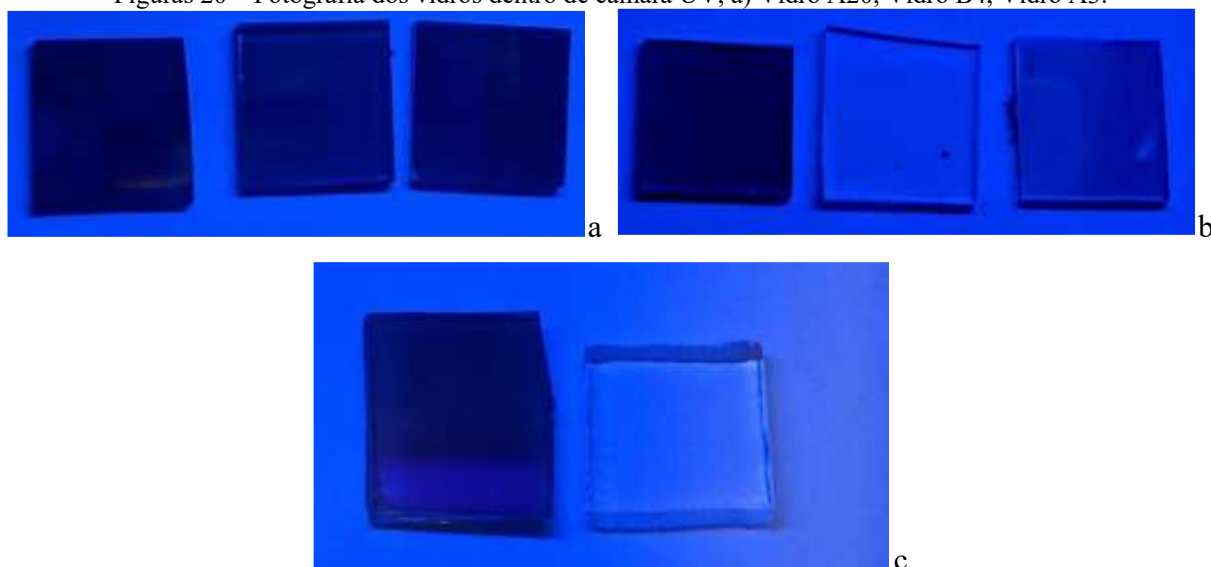
É possível observar nas três figuras que a curva verde do óxido de zinco, na região visível, apresenta absorção sempre abaixo da curva azul, do dióxido de titânio. Além disso, na região UV, os filmes de ZnO apresentaram um aumento de absorção mais abrupto do que os filmes de TiO₂. Isso representa um vidro mais “opaco” na região ultravioleta e com menos interferência de cor no visível, o que é um dos objetivos do estudo

Podemos observar também uma leve absorção nos vidros contendo ZnO, na região compreendida entre 450 e 550 nm. Isto leva ao aparecimento da leve coloração rosa dos filmes contendo ZnO. Ainda não foi possível estudar como eliminar essa banda (talvez com a diminuição da espessura, ou com a mudança de composição, por dopagem do ZnO), porém esta é uma das pesquisas a ser continuadas para a melhoria do material obtido.

4.4 Comportamento dos filmes na presença de UV

Para ter uma representação visual de como os vidros se comportam sob luz ultravioleta, eles foram colocados dentro de uma câmara sob uma lâmpada com comprimento de onda de 365 nm. Nas Figuras 20a-b, podemos observar os filmes (esquerda: zinco; direita: titânio) e o vidro sem recobrimento ao meio. E na Figura 20c compara-se apenas o filme de ZnO a esquerda com o vidro sem recobrimento.

Figuras 20 – Fotografia dos vidros dentro de câmara UV, a) Vidro A20, Vidro B4, Vidro A3.



Fonte: O autor, 2025.

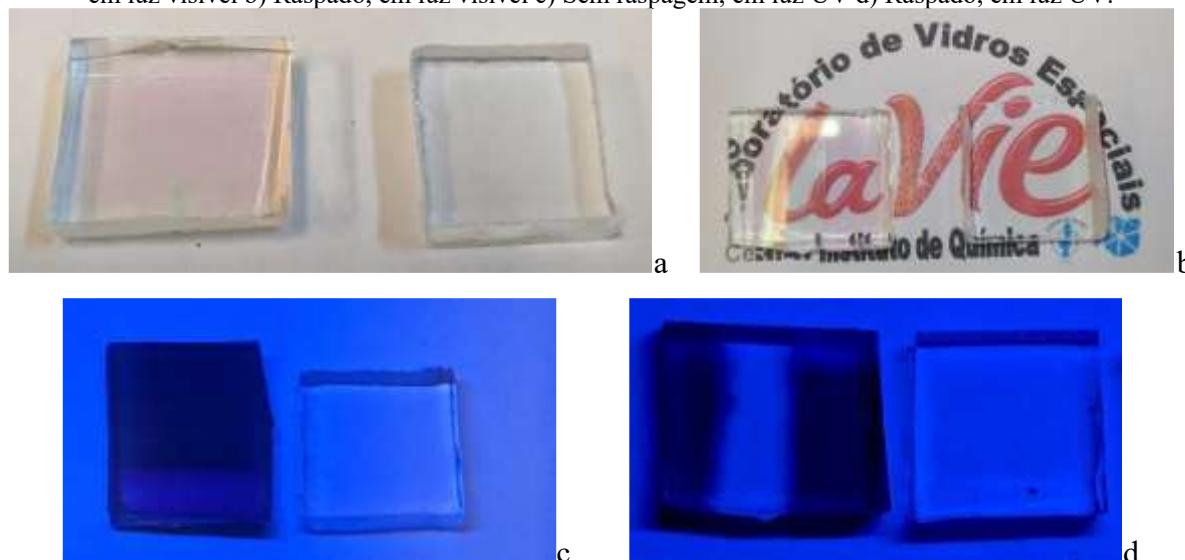
O maior aumento na absorção representado nos gráficos para o óxido de zinco se mostra visualmente como os vidros mais opacos à esquerda das fotos. Por outro lado, o dióxido de titânio apresenta certa absorção de luz ultravioleta, porém sem a mesma intensidade que o zinco.

4.5 Raspagem do filme

A fim de garantir que as propriedades observadas até o momento sejam, de fato, do filme, foi realizada uma raspagem na superfície de um dos vidros recobertos com ZnO. Foram utilizadas lixas de diferentes gramaturas para garantir a total remoção da película e expor novamente a superfície original.

Esse teste é importante, também, para estudarmos a fronteira entre o filme e o vidro, já que pesquisas demonstraram que a existência de uma padronagem do filme é mais eficiente que um vidro recoberto homogeneamente [22]. Na Figuras 21a-d há o Vidro B4 com e sem recobrimento, antes e depois da raspagem, em ultravioleta e em visível.

Figuras 21 – A esquerda, vidro com recobrimento de ZnO, a direita, vidro sem recobrimento, a) Sem raspagem, em luz visível b) Raspado, em luz visível c) Sem raspagem, em luz UV d) Raspado, em luz UV.



Fonte: O autor, 2025.

Como pode-se notar, a existência do filme é crucial para a observação da interação óptica na região do UV-Vis onde os pássaros possuem maior sensibilidade de visão. Estes resultados são muito promissores rumo ao desenvolvimento dos materiais que podem ser depositados em vidros comerciais para serem utilizados como vidros para diminuir o impacto de pássaros com superfícies vítreas.

4.6 Caracterização dos filmes

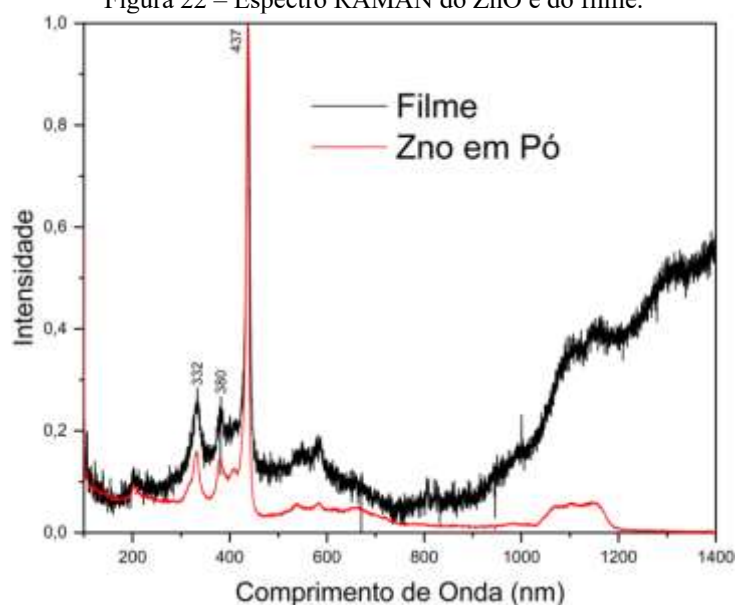
A seguir, estão dispostos testes de caracterização de ambos os filmes, iniciando por Espectroscopia RAMAN, seguindo por análises de ângulo de contato, depois potencial zeta da superfície recoberta e desempenho fotocatalítico, e, por fim, perfilometria da superfície.

4.6.1 Espectroscopia RAMAN do filme de ZnO

Para realizar a caracterização do filme foram realizadas a Espectroscopia RAMAN e a espectroscopia de fluorescência. Para a análise RAMAN, utilizou-se óxido de zinco em pó (cristal) para obter seu espectro padrão e, assim, comparar com o espectro obtido do material depositado na forma de filme.

É importante lembrar que, devido a espessura do filme ser consideravelmente pequena, o sinal obtido do filme será bem mais fraco que o emitido pelo cristal, como observado na Figura 22.

Figura 22 – Espectro RAMAN do ZnO e do filme.

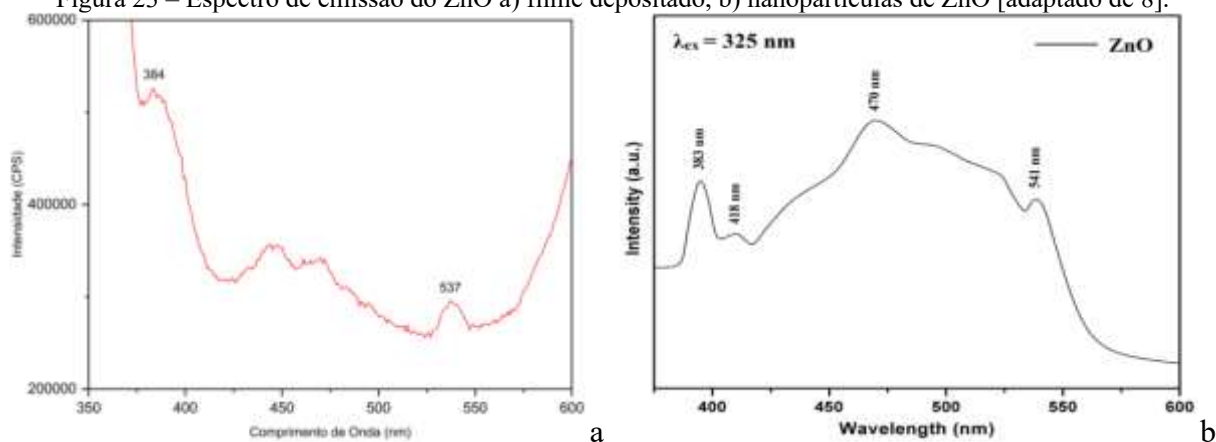


Fonte: O autor, 2025.

Mesmo com a diferença em intensidade é possível observar picos nas duas curvas nos comprimentos de onda de 332, 380, 409 e 437 nm. Esses valores são esperados de acordo com a literatura [23] para o espectro RAMAN do óxido de zinco.

Outro teste realizado no filme foi a espectroscopia de luminescência, porém, neste caso, não se utilizou o cristal de ZnO para comparação, portanto compararemos apenas com dados de outras literaturas [24]. Foi realizada uma excitação em 325 nm para coletar o espectro de emissão da Figura 23a, enquanto na Figura 23b é mostrado um espectro da literatura para comparação.

Figura 23 – Espectro de emissão do ZnO a) filme depositado, b) nanopartículas de ZnO [adaptado de 8].



Fonte: O autor, 2025.

A partir dos espectros de luminescência está claro que a emissão do filme não é exatamente igual ao das nanopartículas, entretanto, as principais bandas de emissão, incluindo aquelas em 384 e 540 nm, estão presentes em ambos os materiais. Como discutido na parte de absorção na região do UV-Vis, a coloração levemente rosa observada nos espectros de absorção, também pode ser intensificada pela emissão quando o vidro, recoberto com ZnO, é iluminado com radiação UV, o que, no dia a dia poderia ser conseguido pela radiação solar.

4.6.2 Ângulo de contato dos filmes depositados

É importante entender o comportamento da superfície ao entrar em contato com a água, visto que, uma vez aplicado no vidro o filme estará sempre exposto à atmosfera e consequentemente à umidade. Uma superfície mais hidrofóbica neste caso é desejável, ou seja, com ângulo de contato maior do que 90° preferencialmente, pois retardada sua contaminação por diversos agentes que são carregados pela água da chuva e/ou pela própria umidade do ar.

A medida foi realizada em triplicata, os valores dispostos na Tabela 2 são provenientes da média aritmética dos resultados obtidos.

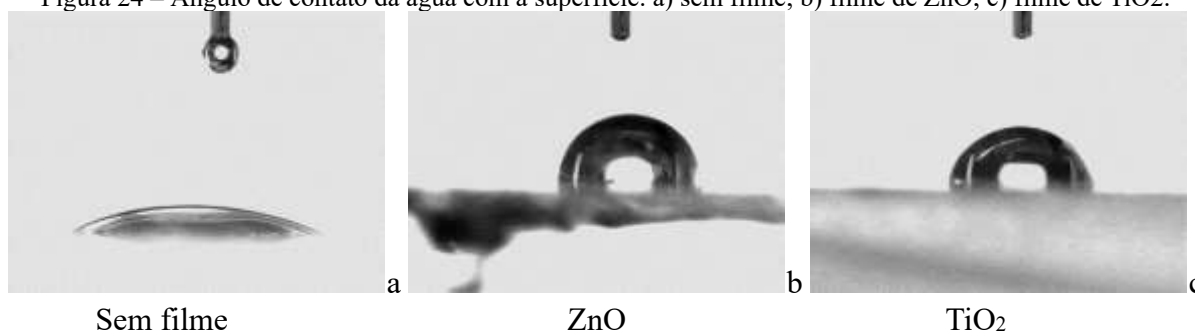
Tabela 2 – Ângulo de contato médio de cada superfície estudada.

Superfície	Ângulo de Contato
Sem Filme	21,2°
ZnO	83,6°
TiO ₂	77°

Fonte: O autor, 2025.

Pelas Figuras 24a-c observa-se a alta interação da superfície sem o filme com a água, com um ângulo de contato da gota de 21,2°, pela escala de molhabilidade, a superfície sem o recobrimento é considerada hidrofílica. Por outro lado, tanto o filme de ZnO quanto o de TiO₂ apresentaram ângulo de contato consideravelmente maior, 83,6° e 77° respectivamente, podendo ser considerados quase hidrofóbicos. Diminuir a molhabilidade da superfície é desejado, já que uma menor tendência da gota aderir à superfície prolonga a limpeza (transparência) do vidro.

Figura 24 – Ângulo de contato da água com a superfície. a) sem filme; b) filme de ZnO; c) filme de TiO₂.



Fonte: O autor, 2025.

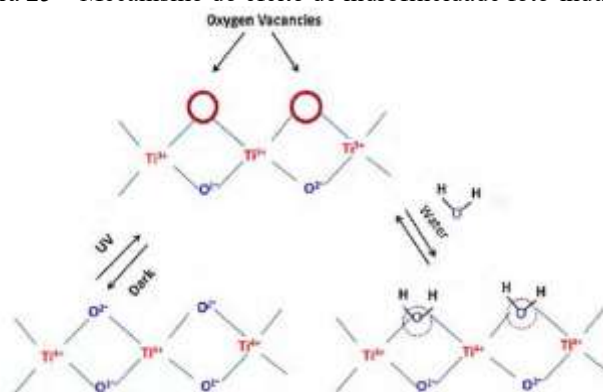
Vale destacar, que o valor do ângulo de contato dos filmes contendo ZnO foram maiores que aqueles dos vidros com o filme de TiO₂. Filmes de TiO₂ são comumente utilizados nas indústrias para fabricar vidros autolimpantes, uma vez que este óxido apresenta, além do efeito hidrofóbico, o efeito fotocatalítico. Estas propriedades são úteis para diminuir custos de manutenção em prédios com grandes áreas de vidro. O processo fotocatalítico do TiO₂ em vidros é bem conhecido e estudado na literatura [25].

Quando excitado com radiação UV o estado de oxidação do titânio passa de +4 para +3, ejetando átomos de oxigênio da estrutura, esses espaços criados serão então ocupados por moléculas de água, esse mecanismo muda o comportamento do filme o qual passa de hidrofóbico para hidrofílico [26]. Esse mecanismo pode ser observado na Figura 25.

Essa mudança de comportamento da superfície pode ser intensificada com a espessura do filme, com o aumento da espessura ocorre um aumento do ângulo de contato da gota enquanto não há radiação UV, e o contrário ocorre após a incidência da luz, em filmes mais espessos há uma diminuição do ângulo de contato entre a gota e a superfície [27].

É esperado que o ZnO apresente o mesmo comportamento [25], mas com menor capacidade de criar as vacâncias na estrutura, visto que diferentemente do TiO₂, o ZnO possui menor densidade de oxigênio em sua molécula.

Figura 25 – Mecanismo do efeito de hidrofilicidade foto-induzida.



Fonte: Adaptado de Swagata, B. (2015) [23].

4.6.3 Potencial zeta das superfícies

O caráter eletrostático da superfície foi medido próximo ao pH neutro, o qual é o pH do meio que o conjunto filme/vidro ficará imerso, uma análise do potencial zeta em um intervalo maior de pH (2~11) está sendo planejada. O potencial zeta medido para as diferentes superfícies está disposto na Tabela 3, de acordo com Yongan e Dongqing [28] o potencial zeta da interface vidro-água é negativo no intervalo de pH 2,68 até 10,32. Essa característica superficial é uma consequência da presença dos íons silicatos na superfície do vidro, onde sua parte mais externa apresenta maior concentração de átomos de oxigênio, apresentando então um caráter aniônico na superfície.

Tabela 3 – Potencial zeta das superfícies em pH aproximadamente 7.

Superfície	pH	Potencial Zeta (mV)
Sem filme	6,99	-49,27
ZnO	6,96	-48,64
TiO ₂	6,82	-39,61

Fonte: O autor, 2025.

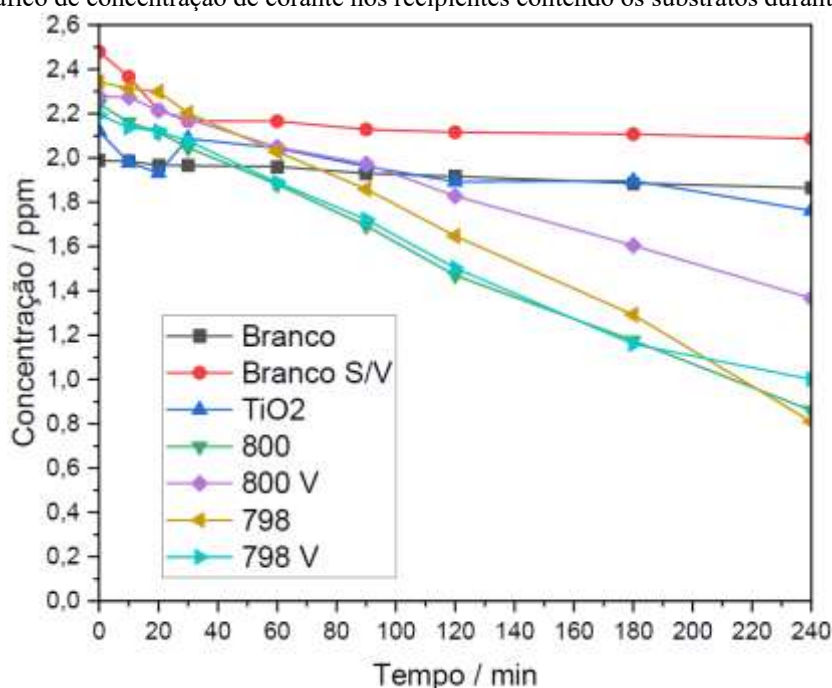
Com a deposição dos filmes observa-se que o potencial zeta da superfície caminha em direção a neutralidade, porém o óxido de zinco varia com menor intensidade que o dióxido de titânio, possuindo então menor força para interações elétricas. As forças adesivas acontecem entre substrato e solução por meio de interações de Van der Waals e dupla camada elétrica.

Este comportamento ocorre devido às forças adesivas da interface filme-solução serem menos intensas do que as da superfície original. No caso do ZnO com menor intensidade, pois este possui maior concentração de oxigênio na camada externa da estrutura formada quando depositado na superfície do que o TiO₂, tornando-a então mais negativa.

4.6.4 Desempenho Fotocatalítico

Utilizando da curva analítica, os dados das alíquotas foram tratados e assim obtidas as concentrações das soluções em função do tempo de experimento, que podem ser observadas na Figura 26.

Figura 26 – Gráfico de concentração de corante nos recipientes contendo os substratos durante o experimento.

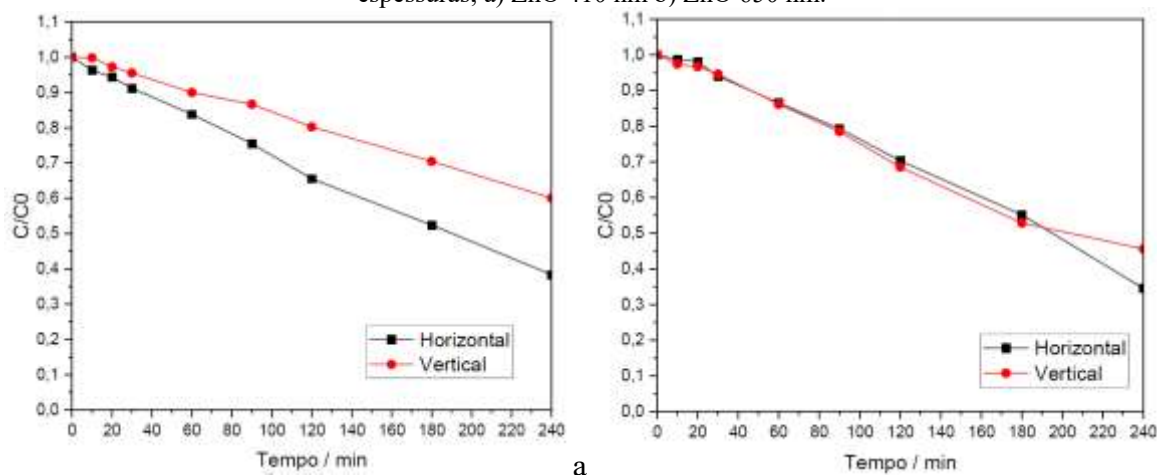


Fonte: O autor, 2025.

Para fazer uma análise mais detalhada quanto à performance dos filmes, os dados foram transformados para taxa de degradação da solução, isto é, a concentração em determinado tempo dividido pela concentração inicial da solução, neste caso, a concentração após o equilíbrio adsorção/dessorção ser atingido, ou seja, a concentração da solução coletada assim que a lâmpada foi ligada (tempo 0).

Com isso, obtém-se as curvas C/C_0 em função do tempo. Primeiramente será comparada a eficiência de degradação em diferentes posições do substrato (horizontal e vertical), estes resultados estão dispostos nas Figuras 27a e 27b abaixo.

Figura 27 – Gráficos de degradação do corante com substrato em diferentes posições e filmes de diferentes espessuras; a) ZnO 410 nm b) ZnO 650 nm.

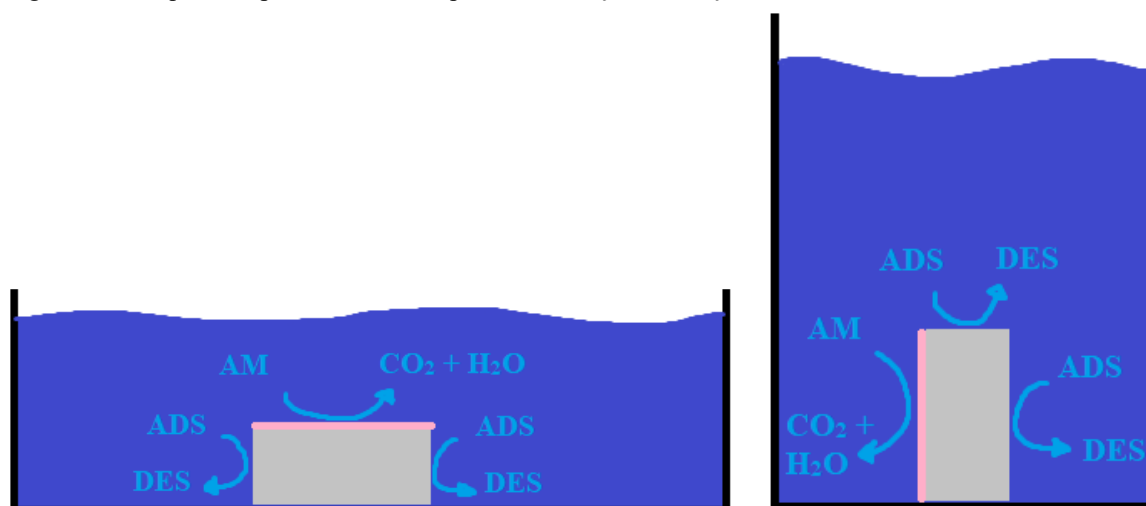


Fonte: O autor, 2025.

Nota-se que nos dois casos, o vidro posicionado horizontalmente apresentou maior degradação do corante, no filme mais fino com maior percepção que no filme mais espesso. Provavelmente ocorreu devido ao fato de que, na horizontal, a face isolada (que estava em contato com a placa de Petri) não participou do equilíbrio adsorção/dessorção, ou seja, houve menor adsorção do que no vidro que estava na vertical, em que a face isolada era uma das laterais com menor área.

Durante o decorrer do experimento, a face recoberta degradou o corante e, aos poucos, a dessorção da face sem recobrimento ocorreu para manter o equilíbrio com a concentração da solução. Devido à maior área da face sofrendo dessorção houve mais corante sendo enviado para a solução, um esquema desse mecanismo é ilustrado na Figura 28.

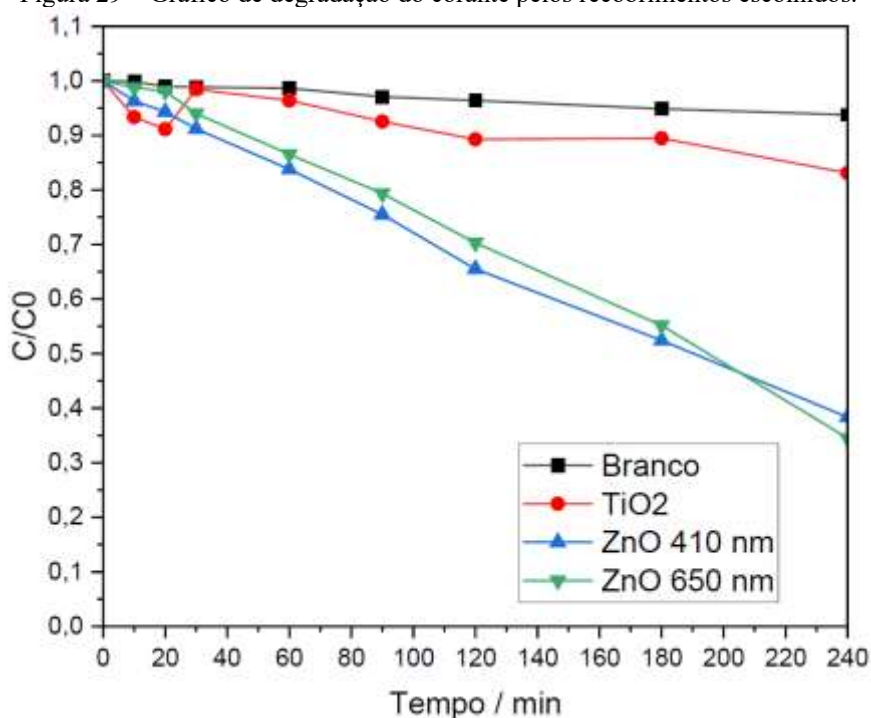
Figura 28 – Esquema representativo do equilíbrio adsorção/dessorção nas diferentes posições dos substratos.



Fonte: O autor, 2025.

Portanto, os resultados a serem comparados serão apenas os dos vidros posicionados horizontalmente, uma vez que a aplicação proposta destes filmes não haverá contato da face oposta com o poluente. Na Figura 29 estão representadas as curvas de degradação da solução de AM dos dois materiais estudados, TiO₂ e ZnO, com duas espessuras diferentes para o zinco e o controle do conjunto (vidro sem recobrimento).

Figura 29 – Gráfico de degradação do corante pelos recobrimentos escolhidos.



Fonte: O autor, 2025.

Finalmente, para o azul de metileno, estudos mostram que o ZnO é mais efetivo em sua degradação que o TiO₂ [16], confirmando o resultado obtido no experimento realizado. Também, a espessura do filme teve pouco impacto na degradação do corante, observando as curvas dos filmes de 410 e 650 nm. É esperado esse comportamento similar visto que a maior parte do contato da solução com o filme ocorre superficialmente, e não dentro da estrutura do filme, uma vez que a deposição via Sputtering não costuma criar deposições muito porosas.

A degradação de AM foi suposta como uma reação de primeira ordem e a constante cinética da reação foi estimada utilizando a Equação 1, normalizando a área recoberta pelo filme e o volume da solução utilizado.

$$C = C_0 e^{-\frac{k \cdot S_{\text{filme}} \cdot t}{V_0}} \quad [\text{Equação 1}]$$

Onde C é a concentração de AM (mol/m³), C₀ é a concentração inicial de AM (mol/m³), k é a constante cinética do filme (m² h⁻¹ m_{filme}⁻²), S_{filme} é a área superficial do recobrimento (m²) e V₀ é o volume inicial da solução (6.10⁻⁵ m³).

Tabela 4 – Constante da reação de degradação dos recobrimentos.

Material	$k \cdot 10^{-3} (m^3 h^{-1} m_{\text{filme}}^{-2})$
ZnO 410	16,96
ZnO 650	13,88
TiO ₂	5,51

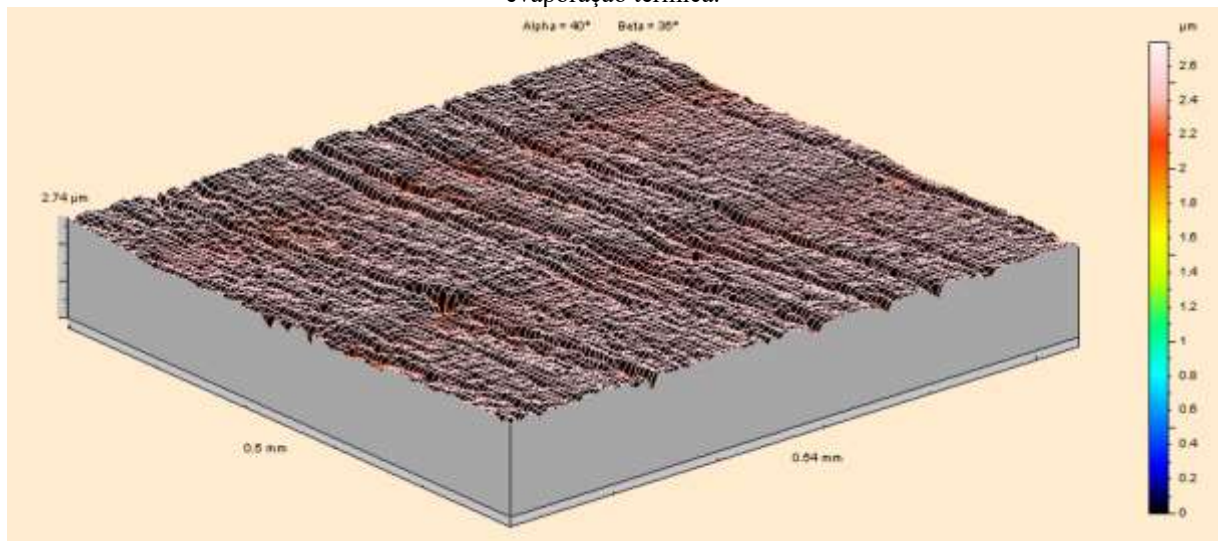
Fonte: O autor, 2025.

Os resultados obtidos da fotocatalise afirmam outros estudos em que o óxido de zinco é mais ativo para a degradação de azul de metileno que o dióxido de titânio [16,15].

4.6.5 Análise Perfilométrica

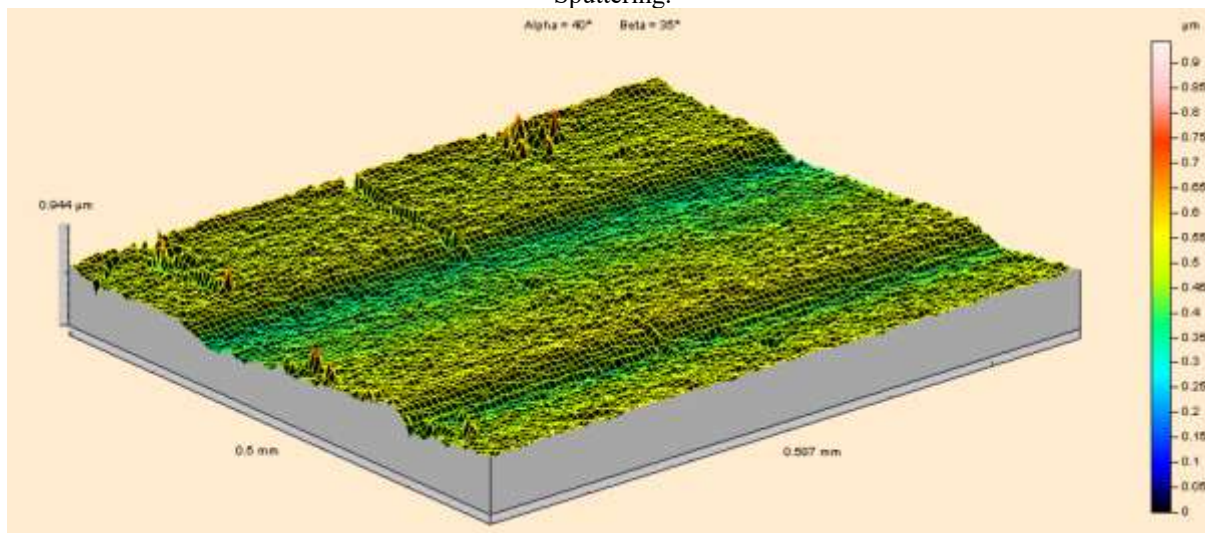
O mapeamento da superfície dos filmes de ZnO e TiO₂ são observados nas Figuras 30a-c. A Figura 30a ilustra o filme de ZnO depositado por evaporação térmica (técnica utilizada no início do projeto) ao invés de RF-Sputtering, nota-se como a primeira produz um filme muito mais rugoso, com rugosidade na casa dos 70 nm, enquanto a segunda proporciona uma maior homogeneidade (rugosidade abaixo de 10 nm).

Figura 30a – Perfilometria do filme de ZnO com espessura de 314 nm e rugosidade de 76 nm produzido por evaporação térmica.



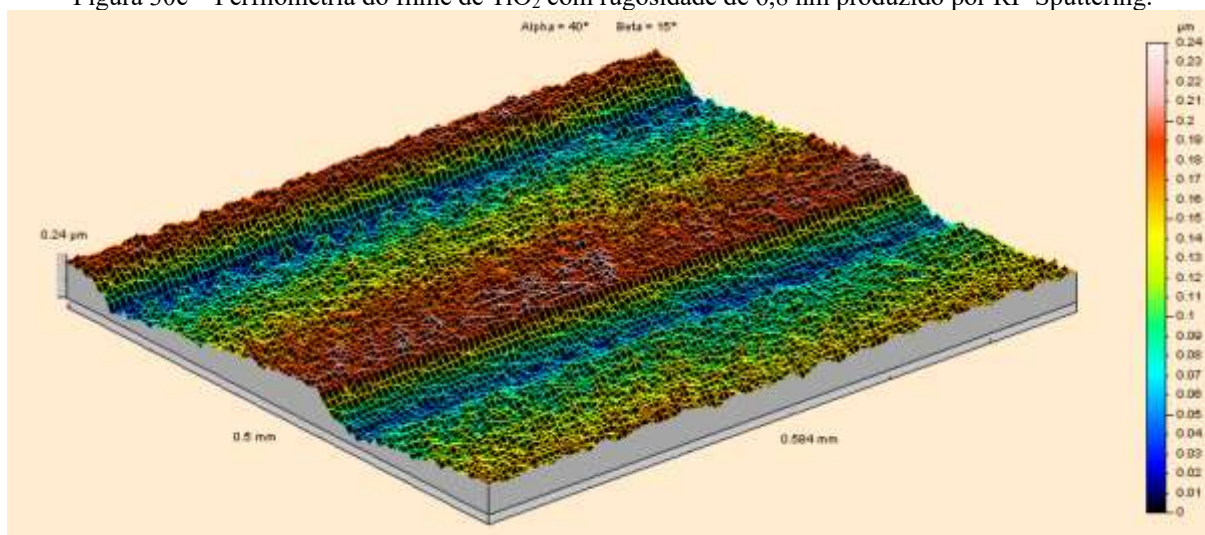
Fonte: O autor, 2025.

Figura 30b – Perfilometria do filme de ZnO com espessura de 410 nm e rugosidade de 7,5 nm produzido por RF-Sputtering.



Fonte: O autor, 2025.

Figura 30c – Perfilometria do filme de TiO₂ com rugosidade de 6,8 nm produzido por RF-Sputtering.



Fonte: O autor, 2025.

A rugosidade média dos filmes foi determinada pelo equipamento e estão dispostas na Tabela 5 abaixo. Os filmes produzidos por Sputtering não apresentaram efeito de iridescência, este efeito está diretamente relacionado à espessura e uniformidade do filme.

Os dados obtidos pela perfilometria atestam a observação visual dos filmes.

Tabela 5 – Rugosidade dos recobrimentos.

Material	Rugosidade Média (nm)
ZnO 314	76
ZnO 410	7,5
TiO ₂	6,8

Fonte: O autor, 2025.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho produziu-se filmes de óxido de zinco (ZnO) e dióxido de titânio (TiO₂) puros. Os filmes foram produzidos utilizando técnicas de evaporação térmica e RF-Sputtering.

Os filmes produzidos neste projeto, em especial os de óxido de zinco, apresentam características chave para sua aplicação em vidros arquitetônicos. São filmes resistentes à abrasão e à reações químicas, enquanto mantêm a aparência da superfície praticamente inalterada.

O principal aspecto, entretanto, é a interação óptica do filme, onde também apresentaram ótimos resultados de absorção ultravioleta e transmissão visível, uma vez que os pássaros possuem sensibilidade à menores comprimentos de onda e pretende-se utilizar desta característica para um bom desempenho do recobrimento. Os filmes de ZnO apresentaram corte na transmissão de luz UV a partir de comprimentos de onda menores que 380 nm, com espessura baixa o suficiente para não interagir na região visível e produzir efeitos de iridescência. Já os filmes de TiO₂ apresentaram boa interação óptica na região UV, entretanto, com menor intensidade em relação aos filmes de ZnO, por isso, para o objetivo do estudo, não se mostra como uma solução eficiente.

O óxido de zinco apresenta boa atividade fotocatalítica, maior que o dióxido de titânio para a degradação de azul de metileno, entretanto, é impossível afirmar sua performance para todos os poluentes em todos os tipos de iluminação. Porém, dado o teste da ISO 10678, a degradação de azul de metileno é, muitas vezes, utilizada como método de medição da capacidade de autolimpeza do vidro, portanto, pode-se afirmar que o ZnO é um bom candidato para recobrimentos autolimpantes.

6 REFERÊNCIAS

- [1] D. Klein et al., Architectural and landscape risk factors associated with bird-glass collisions in an urban environment, *The Wilson Journal of Ornithology* 121 (2009) 126-134.
- [2] Timothy H. G., What birds see, *Scientific American*, July (2006) 69-75.
- [3] NALIN, M., et al. Materiais Vítreos e Luz: Parte I. *Química Nova*, 39 (2016) 328 – 339.
- [4] NALIN, M., et al. Materiais Vítreos e Luz: Parte II. *Química Nova*, 39 (2016) 340 – 351.
- [5] LANEVE G., TRAMUTOLI V., Concepts of Transmittance, Absorbance, Reflectance, Scattering. Disponível em: <https://ltb.itc.utwente.nl/518/concept/92548>. Acesso em: 13 de dezembro de 2025.
- [6] ALVES R., Reflectância, transmitância e absortância. Disponível em: <https://canal.cecierj.edu.br/recurso/17618>. Acesso em: 13 de dezembro de 2025.
- [7] PAUL, B. K., et al Processing of thin-film electrode based supercapacitors: Progress during the last decade. *Comprehensive Materials Processing*, 2 ed. v. 4. (2024) 179 – 199.
- [8] JEOL SCIENCE. Electron Beam Source for Electron Beam Deposition. Disponível em: <https://www.jeol.co.jp/en/science/eb.html>. Acesso em: 30 ago. 2022.
- [9] JUGASZ, J.A.; BEST, S. M.. Surface modification of biomaterials by calcium phosphate deposition. **Surface Modification of Biomaterials**, p 143-169. Disponível em: <https://doi.org/10.1533/9780857090768.1.143>.
- [10] KELLY, P. J., ARNELL, R. D., Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 3 ed. v. 56. (2000) 159 – 172.
- [11] LIU, K.; TIAN, Y.; JIANG, L. Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Desing, fabrication and application. *Process in Materials Science*, v.58, n.4, p.503- 564, 2013.
- [12] OLIVEIRA, M. R. S. Superfícies super-hidrofóbicas obtidas através de microestruturas litográficas. 2011. 106. Tese Doutorado Engenharia Elétrica – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.
- [13] Surface functionalized titanium thin films: Zeta-potential, protein adsorption and cell proliferation.
- [14] Malvern Instruments Ltd. **What is the wall zeta potential**. Disponível em: https://macro.lsu.edu/HowTo/MALVERN/FAQ_HTML/what_is_the_wall_zeta_potential/what_is_the_wall_zeta_potential_.htm. Acesso em: 15 de abril de 2023
- [15] Photoinduced superhydrophilicity and high photocatalytic activity of ZnO reduced graphene oxide nanocomposite films for self-cleaning applications.

- [16] Interactions between Zn^{2+} or ZnO with TiO_2 to produce an efficient photocatalytic, superhydrophilic and aesthetic glass.
- [17] Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang, H. Ding, L. Jin, Preparation of photocatalytic nano-ZnO/ TiO_2 film and application for determination of chemical oxygen demand, *Talanta* 73 (2007) 523–528.
- [18] S. Sakthivel, B. Neppolian, M.V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO_2 , *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 77 (2003) 65–82.
- [19] Cwalinski T, Polom W, Marano L, Roviello G, D'Angelo A, Cwalina N, Matuszewski M, Roviello F, Jaskiewicz J, Polom K. Methylene Blue-Current Knowledge, Fluorescent Properties, and Its Future Use. *J Clin Med*. 2020 Nov 2;9(11):3538. doi: 10.3390/jcm9113538. PMID: 33147796; PMCID: PMC7693951.
- [20] Miyauchi, M. et. al. **Photocatalysis and Photoinduced Hydrophilicity of Various Metal Oxide Thin Films**. *Chem. Mater.* 2002, ed. 14, v. 6, 2812–2816.
- [21] Nanoscale Zinc Oxide Particles for Improving the Physiological and Sanitary Quality of a Mexican Landrace of Red Maize - Scientific Figure on ResearchGate.
- [22] KLEM, D. Avian mortality at windows: the second largest human source of bird mortality on earth. *tundra to tropics: connecting birds, habitats and people*. 2008.
- [23] RAMAN FOR LIFE. **Zinc Oxide Raman Spectrum**. Disponível em: <https://ramanlife.com/library/zinc-oxide/>.
- [24] Naik, E. & Naik, H. & Naik, Viswanath & Gowda, I. & Prabhakara, M.. (2020). Bright red luminescence emission of macroporous honeycomb-like Eu^{3+} ion-doped ZnO nanoparticles developed by gel-combustion technique. *SN Applied Sciences*. 2. 863. 10.1007/s42452-020-2639-x.
- [25] Mengdi Y; et. al. Preparation and properties of TiO_2 photocatalytic self-cleaning coating material for glass. *International Journal of Low-Carbon Technologies* 2023, 18, 322–330.
- [26] Swagata B; Dionysios D. D.;Suresh C. P.Self-cleaning applications of TiO_2 by photo-induced hydrophilicity and photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental* 176–177 (2015) 396–428.
- [27] Nandang M.; Ifa K. R. L.; Hartatiek; Abdulloh F. The effect of TiO_2 thin film thickness on self-cleaning glass properties. *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series*, 853 (2017) 012035.
- [28] YonganG.; DongqingL. The ζ -Potential of Glass Surface in Contact with Aqueous Solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 226, Ed. 2, 15 Junho 2000, p. 328-339.